

ION I. AGÂRBICEANU and ION M. POPESCU

OPTICAL METHODS

OF

RADIO-FREQUENCY SPECTROSCOPY

A HALSTED PRESS BOOK

JOHN WILEY & SONS

NEW YORK - TORONTO

1975

This monograph is a translation of the original Romanian work METODE
OPTICE ALE SPECTROSCOPIEI HERTZIENE 1970, EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII
SOCIALISTE ROMÂNIA str. Gutenberg, 3 bis

Bucureşti

Translated from the Romanian by Mircea Cristu

© English Edition Adam Hilger Ltd 1975

Toate drepturile rezervate. Nicio parte a publicaţiei nu poate fi
reprodusă, stocată într-un sistem de recuperare sau transmisă, în orice
formă sau prin orice mijloc, electronic, mecanic, fotocopiare,
înregistrare sau altfel, fără permisiunea prealabilă a Adam Hilger
Limited,

Catalogarea în publicaţie a Bibliotecii Congresului Agârbiceanu, Ion I.

Metoda optică a spectroscopiei cu frecvenţă radio

Traducere Metode optice ale spectroscopiei hertziene

„0 carte Halsted Press.”

I. Spectroscopie de radiofrecvenţă I, Popescu, Ion M., autor jointl.
II. Titlu

QC454.R3A3613 537.5'3474-22001

ISBN 0-470-00935-7

Publicat în Grea! Marea Britanie de Adam Hilger Ltd Rank Precision
Industries

29, King Street, Londra WC2E 8 JH

Printed in Romania

CUPRINS

PREFAȚĂ	7
---------------	---

CAPITOLUL 1

INTRODUCERE	9
-------------------	---

1.1. Obiectul spectroscopiei.....	9
-----------------------------------	---

1.2. Caracteristici speciale ale tranzițiilor de radiofrecvență.....	10
--	----

1.3. Scurt istoric! Revizuirea spectroscopiei de radiofrecvență	12
---	----

1.4. Metodele spectroscopiei de radiofrecvență	13
--	----

1.5. Principiul metodelor de rezonanță ale spectroscopiei de radiofrecvență	14
---	----

CAPITOLUL 2

PRINCIPII DE BAZĂ ALE METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENȚĂ”	17
---	----

2.1. Principiul rezonanței magneto-optice în studiul nivelurilor excitate	17
---	----

2.1.1. Modalități de obținere a diferențelor populației de niveluri atomice excitate de magneto-	
--	--

metode de rezonanță optică.....	18
---------------------------------	----

2.1.1.1. Excitația optică	18
---------------------------------	----

2.1.2. Realizarea diferențelor populației între nivelurile atomice excitate de electroni	
--	--

bombardament	30
--------------------	----

2.1.2.1. Excitația electronică a atomilor limitați la un celi închis.....	30
---	----

2.1.2.2. Excitarea electronică a atomilor dintr-un fascicul.....	34
--	----

2.1.3.	Metode de detectare a orientării sau alinierii atomilor statelor inexcitate	36
2.1.3.1.	Detectarea prin modificări ale intensității sau polarizării opticelor emise acolo	
	radiații	
	37
2.1.3.2.	Detectarea utilizând modificări ale radiației optice	38
2.1.3.3.	Detectarea prin alte efecte secundare	38
2.2.	Principiile metodelor de pompă optică.....	39
2.2.1.	Pompă optică longitudinală	43
2.2.1.1.	Pompă optică de tip Kastler.....	47
2.2.1.2.	Pompă optică de tip Dehmelt.....	58
2.2.1.3.	Pompă optică hiperfină.....	60
2.2.1.4.	Pompă optică selectivă pentru componentele structurii fine.....	64
2.2.1.5.	Pompă optică prin transfer de orientare.....	64
4		
2.2.2.	Pompă optică transversală	θ°
2.2.2.1.	Mărimi longitudinale și transversale.....	68
2.2.2.2.	Scurtă descriere a nev/rezonanței magnetice observate în optica transversală	
	pompă	72
2.2.2.3.	Metode de producere a momentului magnetic transversal și a alinierii transversale	
2.2.3.	Metode de detectare a orientării optice a atomilor și nucleelor în statele fundamentale	83

2.2.3.1. Măsurarea intensității sau a stării de polarizare a unui fascicul direct

emis de atomi orientați sau alți
optic 83

2.2.3.2 Observarea radiației de rezonanță emisă în unghi drept față de Ughi de pompare

direcția fasciculului f.....j.....
.....

2.2.3.3. Utilizarea unui fascicul de lumină secundar pentru a detecta orientarea atomică, 85

2.3. Încrucișarea și anti-încrucișarea nivelurilor
atonuc 8

2.3.1. Primul experiment privind trecerea la nivel
atomic 87

2.3.2. Fenomenul de trecere a nivelului
atomic 88

2.3.3. Anti-încrucișarea nivelurilor
atomice 90

2.3.4. Încrucișarea nivelurilor atomice într-un câmp
electric..... 92

2.3.5. Încrucișarea nivelurilor atomice excitate de ciocniri de
electroni 94

CARTA 3

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE ALE ATOMILOR SITUATI

ÎN FIELOS
EXTERIOR.....
..... 97

3.1. Interacțiunea magnetică dintre nucleu și învelișul de electroni a
unui atom98

3.2. Interacțiune electrostatică între nucleu și învelișul de
electroni a atomului.,100

3.3. Efectul câmpului magnetic extern asupra multipletelor structurii
hiperfine

termeni de
tură
..... 104

3.3.1. Cazul câmpului magnetic
zero 104

3.3.2. Cazul câmpului magnetic slab (efectul Zeeman al structurii hiperfine)....	105
3.3.3. Cazul câmpului magnetic puternic (efectul Paschen-Back al hiperfinului structura).....	107
3.3.4. Cazul câmpului magnetic intermediar.....	109
3.4. Reguli de selecție	110
3.5. Efectul câmpului electric extern asupra nivelurilor atomice (efectul Stark).111	
3.6. Reorientarea momentului magnetic prin câmpul de radiofrecvență.....	114

CARTA 4

TEORIA METODELOR OPTICE DE RADIO-FRECvenTA

SPECTROSCOPIE.....	119
4.1. Teoria rezonanței duble magneto-optice...	119
4.2. Teoria pomparii optice.....	124
4.2.1. Teoria fenomenologică a pomparii optice	124
4.2.1.1. Orientarea și alinierea optică a atomilor.....	124
4.2.1.2. Ecuatiile Bloch pentru pomparea optică	127
4.2.1.3. Integrarea ecuațiilor Bloch pentru pomparea optică	128
4.2.1.4. Observații	132
4.2.2. Teoria cuantică a pomparii optice	135

4.2.2.1. Studiul excitației optice	139
4.2.2.2. Reemisia radiatiilor	,140
4.2.2.3. Evoluția generală a stării fundamentale. Pompă optică	141
4.2.2.4. Starea de excitație	143
4.2.2.5. Evoluția generală a statelor terestre și emoționate în tabloul Schrödinger	143
4.2.2.6. Evoluția generală a statelor terestre și excitate sub efectul unui câmp magnetic de frecvență	144
4.2.2.7. Semnele detecției optice	144
4.2.2.8. Interpretarea fizică a rezultatelor obținute în teoria cuantică a opticii	
pompă	146
4.2.2.9.	
Concluzii	151
4.3. Teoria încrucișării și antiîncrucișării nivelurilor atomice	152

CAPITOLUL 5

ECHIPAMENTE SI TEHNICI EXPERIMENTALE UTILIZATE

ÎN METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENȚĂ . . . 159

5.1. Producerea unui câmp magnetic de antrenare

159

5.1.1. Calculul unui sistem de Helmholtzcoils

160

5.1.1.1. Câmpul magnetic creat de o bobină subțire într-un punct din apropierea centrului de simetrie

160

5.1.1.2. Câmpul magnetic creat de două bobine subțiri într-un punct din apropierea centrului lor de simetrie	161
5.1.1.3. Câmpul magnetic creat de două bobine coaxiale groase într-un punct aproape de centrul lor	
de simetrie	161
5.1.1.4. Compensarea neomogenităților câmpului magnetic a două bobine în o configurație Helmholtz	164
5.1.1.5. Calculul preliminar al câmpului magnetic creat de un sistem de cârma-	
bobine holtz	165
5.1.2. Sursa de alimentare pentru un sistem de bobine Helmholtz.....	166
5.2. Producerea câmpului magnetic de radiofrecvență.....	166
5.3. Celulele de rezonanță	169
5.4. Tuburi pentru excitație optică	169
5.5. Sisteme de detectare	170
5.6. Partea teoptică a cadrului experimental.....	172
CAPITOLUL 6	
APLICAȚII ALE METODELOR OPTICE DE RADIO-FRECVENȚĂ	
SPECTROSCOPIE	173
6.1. Aplicații în fizică	173

6.1.1. Aplicații ale metodelor de rezonanță dublă magneto-optică și excitare a electronilor

la studiul nivelurilor atomice
excitate 173

6.1.1.1. Efectul Zeeman (determinarea rapoartelor giromagnetice și a duratelor medii de viață

a nivelurilor atomice
excitate).....
.. 173

6.1.1.2. Rezonanțe magnetice hiperfine ale stărilor atomice excitate și determinarea momentelor cvadrupolare electrice nucleare..... 176

6

6.1.1.3. Studiul efectului Stark prin spectroscopie de radiofrecvență 181

6.1.1.4. Măsurarea secțiunilor transversale de coliziune ale atomilor în stare excitată cu

molecule de gaz strânge, coliziuni care duc la lărgirea unei linii de rezonanță magnetică 184

6.1.1.5. Obținerea unei linii de rezonanță magnetică foarte ascuțită prin phton multiplu coerent

fenomen de
difuzie
.. 192

6 1.2. Metoda de pompare
optică..... 199

6.1.2.1. Rezonanța magnetică electronică și nucleară a statelor fundamentale 199

6.1.2.2. Măsurarea precisă a electronului și a momentului magnetic nuclear impar

izotopi de mercur și
cadmiu 203

6.1.2.3. Studiul proceselor de relaxare nucleară și de electroni..... 207

6.1.2.4. Procesele de coliziune de schimb (spin) între diferite specii paramagnetice 219

6.1.2.5. Orientarea nucleară prin pompare optică Aplicarea la nucleele radioactive 222

6.1.2.6. Tranziții poli-cuantice	222
6.1.2.7. Teste experimentale ale teoriei cuantice a pomparii optice.....	229
6.1.2.8. Aplicații ale metodelor optice de spectroscopie de radiofrecvență la tone în solide. Pompare optică în solide.....	237
6.1.2.9. Inversarea populației prin pompare optică ca metodă de declanșare a rubinului laser	240
6.1.2.10. Aplicații ale pomparii optice la masere.....	241
6.1.3. Metodele de încrucișare și antiîncrucișare ale atomiceleveis	242
6.2. Aplicații ale pomparii optice în chimie	246
6.2.1. Interacțiuni intermoleculare	246
6.2.2. Cinetica chimică	247
6.2.3. Structura moleculară	247
6.3. Aplicații industriale	247
6.3.1. Magnetometre bazate pe fenomenul de pompare optică	247
6.3.1.1. Magnetometre bazate pe metode radio-electronice de radiofrecvență spectroscopie	248
6.3.1.2. Magnetometre cu pompare optică	250
6.3.1.3. Magnetometre optice de pompare pentru orientarea navelor spațiale.....	252

6.3.2.	Docuri atomice cu pompare	
optică		255
6.3.2.1.	Ceasul cu vapori de	
rubidiu		257
6.3.2.2.	Maserul de	
rubidiu.....		259
CONCLUZII		263
REFERINTE		267
ANEXE ·		283
Anexa I. Excitarea optică selectivă a		
atomilor ..		283
Anexa II. Modulația fluorescență-hght într-un experiment cu dublă		
rezonanță.....		285
Anexa III. Experimentul lui Skinner și		
Appieyard		288
Anexa IV. Efectul		
Dicke		292
INDEX DE		
SUB.IECT.....		297
INDEX AUTOR	303	
PREFAȚĂ		

Spectroscopia de radio-frecvență s-a născut în 1938, când Rabi și echipa sa de la Universitatea Columbia au înregistrat pentru prima dată tranzițiile rezonanței paramagnetice nucleare. Publicarea realizărilor tehnice în acest domeniu începând cu anul 1945 a dus la dezvoltarea rapidă a unor noi metode de spectroscopie în radiofrecvență. În acești ani, principiile detectării rezonanței paramagnetice electronice au fost elaborate de Zavoisky (URSS), ale rezonanței nucleare de Purceii și Félix Bloch (SUA) și ale rezonanței feromagnetice de Griffiths (Marea Britanie). De la primele înregistrări ale rezonanței magnetice nucleare și electronice, spectroscopia de radiofrecvență s-a dezvoltat fără încetare de-a lungul mai mult de un sfert de secol. Concomitent, au fost inventate aplicații importante și ingenioase ale acestor metode. Începând cu cele mai naturale aplicații, cum ar fi măsurarea momentului static nuclear și structura nivelurilor atomice, tehnicile fasciculului atomic și metodele radio-electronice ale spectroscopiei de

radiofrecvență au devenit instrumente din ce în ce mai importante în studierea proprietăților detaliate ale materiei condensate.

Până în 1950, Alfred Kastler și Jean Br ossei au declarat principiile metodelor optice ale spectroscopiei de radiofrecvență. Acestea au condus la progrese semnificative în cunoștințele despre nivelurile atomice și nucleare, încă de la primele experimente de succes din 1952. Acest nou domeniu de știință a dat naștere și la probleme privind interacțiunile dintre atomi și câmpul de radiații (se pot rezolva acum interacțiuni care implică energii ca mic ca 10^{-11} la 10^{-16} eV).

Rezultatele importante obținute prin metodele optice de spectroscopie în radiofrecvență* apar parțial deoarece (în acest caz) tranzițiile între subnivelurile Zeeman, care implică energii foarte scăzute, sunt detectate cu ajutorul fotonilor optici, unde energia este considerabil mai mare. Metodele de detectare a rezonanței magnetice sunt așadar foarte sensibile, permițând aplicații largi.

În această carte ne ocupăm de acest nou domeniu al fizicii și încercăm să rezumăm informațiile pe care le-a furnizat în studiul atomilor, nucleelor și moleculelor precum și în studiul interacțiunilor dintre atomi și câmpul de radiații.

În capitolul introductiv arătăm poziția specială deținută de metodele optice de spectroscopie de radiofrecvență printre celelalte metode. Capitolul 2 prezintă principiile acestor metode, cu accent pe modalitățile de producere a orientării.

Profesorul Alfred Kastler a primit Premiul Nobel în 1966 pentru lucrările privind metodele optice ale spectroscopiei de radiofrecvență împreună cu echipa sa de la Laboratorul de Fizică de la École Normale Supérieure din Paris.

8

PREFAȚĂ

și alinierea atomilor și nucleelor și asupra metodelor de detectare optică a rezonanței magnetice. Se tratează și principiul metodelor de Încrucișare și antiîncrucișare a nivelurilor atomice.

Următorul capitol, despre interacțiunea magnetică și electrică dintre particulele atomice în câmpurile externe, a fost considerat necesar pentru a explica modul în care aceste metode sunt utilizate pentru a determina mărimile fizice la nivel atomic și nuclear.

Teoria metodelor optice de spectroscopie în radiofrecvență este tratată în Capitolul 4, iar în Capitolul 5 descriem experiența în acest domeniu.

Capitolul 6 se referă la aplicațiile metodelor optice de spectroscopie de radiofrecvență în fizică, chimie și tehnica instrumentală (magnetometre optice de pompare și docuri atomice). Prezentăm detalii despre constantele fizice ale nucleelor, atomilor și moleculelor relevante prin aceste metode, precum și fenomene noi care au fost

descoperite. Prezintă și propriile rezultate, obținute la Divizia Radiației și Plasmă a Institutului de Fizică Atomică din București.

Am încercat să acoperim cele mai semnificative aspecte ale acestui nou domeniu de cercetare. Mai multe detalii despre tehnicile experimentale sau determinările constantelor fizice vor fi găsite din referințe.

Această lucrare este destinată studenților la fizică și chimie și cercetătorilor în fizică, chimie și electronică.

Ion Agârbiceanu, Ion Popescu

CAPITOLUL

Introducere

1.1. Obiectul spectroscopiei

Spectroscopia este studiul tranzițiilor dintre nivelurile de energie ale unui sistem cuantic, tranziții care dau naștere emisiei sau absorbției de radiații electromagnetice monocromatice. Frecvența de tranziție depinde de separarea energiei dintre nivelurile E_1 și E_2 și este dată de relația Planck:

$$\omega = \frac{1}{\hbar} (E_2 - E_1). \quad (1.1)$$

Domeniul spectroscopiei se extinde de la frecvențe foarte înalte (raze cosmice, raze γ , raze X), prin ultraviolet, vizibil și infraroșu, până la regiunea radio a spectrului. Tabelul 1 prezintă intervale aproximative de frecvență și energie pentru fiecare regiune de spectroscopie.

tabelul 1

Spectroscopie de frecvență și energie	regiune	V inferior (Hz)	V superior (Hz)	E inferior (eV)	E superior (eV)
Spectroscopie de radiofrecvență		2-10 ³	10 ¹¹	10 ⁻⁸	10 ⁻³
Infraroșu		3-10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ⁻⁵	5
Vizibil		4-10 ¹⁴	10 ¹⁵	1.63	3.2
Ultraviolet		8-10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ⁻²	10 ³
Raze X		3-10 ¹⁷		1,2	10 ³
Raze Gamma		3-10 ²³		1,2	10 ¹⁰
Raze Cosmice		3-10 ²³		1,2	10 ¹⁰

10

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Dacă razele cosmice sunt excluse, regiunea de radiofrecvență acoperă aproape o treime din domeniul spectral experimental. Pentru a extinde acest domeniu spre frecvențe inferioare, trebuie doar să ne perfecționăm tehnicile de măsurare. Cantitatea de informații obținute din orice domeniu de spectroscopie este, în general, proporțională cu domeniul său. Prin adoptarea unei scale logaritmice pentru frecvențe, putem spune că domeniul tranzițiilor de radiofrecvență are o gamă de 20

de octave echivalent cu gama combinată de radiații infraroșii, vizibile, ultraviolete, X și radiații γ .

1.2. Caracteristici speciale ale tranzițiilor de radiofrecvență

Trebuie menționat mai întâi că undele electromagnetice sunt identice în natură, indiferent de modul în care sunt produse. De asemenea, din relațiile de corespondență

$$E = h\nu.$$

$$p = h k,$$

$$(1,2)$$

$$(1,3)$$

care conectează aspectele partide și ondulatorii ale luminii, se pare că radiația se comportă ca o partidă în intervalul de frecvență foarte înaltă din cauza energiei unui astfel de foton. este compresă într-o lungime de undă foarte scurtă. Dar la frecvențe foarte joase domină domeniul radio al spectrului, aspectul undei. Aceasta explică natura tranzițiilor de radio-frecvență. Astfel, se poate descrie realitatea prin modele clasice, fără a folosi noțiuni cuantice, precum în teoria fenomenologică a rezonanței magnetice nucleare dată de Bloch [1].

În domeniul frecvenței radio, emisia indusă predomină asupra emisiei spontane. Raportul tranzițiilor induse cu cele spontane este dat de relația [2]

unde B_{ν} și A sunt probabilitățile Einstein, care caracterizează cele două mecanisme de emisie și

$$p_{\nu} = - N h \nu$$

$$(1,5)$$

este densitatea spectrală a energiei, N reprezintă numărul de fotoni pe unitate de volum cu frecvența în intervalul $(\nu, \nu + d\nu)$.

Produsul $p_{\nu} \lambda^3$ este mare în domeniul radiofrecvenței deoarece λ este mare; de asemenea, cantități mari de energie electromagnetică pot fi concentrate într-o bandă de frecvență îngustă. Astfel, în afară de fenomenele astronomice! la scară, se poate concluziona că procesul de emisie spontană poate fi ignorat în domeniul frecvenței radio *. O altă consecință a concentrațiilor mari de energie este producerea de tranziții atomice la care participă multe cuante electromagnetice. Acest lucru a fost dedus teoretic și verificat recent prin experiment [3].

Descrierea emisiei sau absorbției induse necesită un tratament mecanic cuantic al câmpului electromagnetic, care simplifică lucrurile.

INTRODUCERE

În plus, din cauza naturii de tip undă a radiației cu frecvență radio, coerența de fază joacă un rol major în numeroase sisteme atomice. Coerența radiației produse de un generator electronic este foarte importantă. Într-o descriere clasică a câmpului electromagnetic, aceasta este exprimată doar prin comportamentul sinusoidal în funcție de timp (cu faze bine definite) al componentelor sale. În limbajul teoriei fotonilor, faptul că faza de câmp ϕ este bine definită înseamnă că numărul total de fotoni N pe modul oscilant al câmpului electromagnetic este incert, întrucât conform teoriei cuantice a radiației [4] există o incertitudine. relație de forma:

$$\Delta\Gamma \cdot \Delta\phi > 1. \quad (1,6)$$

În spectroscopia de radiofrecvență, N este foarte mare și astfel poate defini simultan cu precizie atât amplitudinea (numărul de fotoni) cât și faza câmpului de radiofrecvență fără a contrazice relația de incertitudine (1.6). În consecință, este convenabil și justificabil să se ia în considerare câmpul electromagnetic în maniera clasică.

O caracteristică particulară a spectroscopiei de radiofrecvență este că lățimea finelor spectrale (curbele de rezonanță) este rareori determinată prin utilizarea lățimii Doppler:

1 1

$$\Delta \nu \approx \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx \frac{1}{2} \frac{v_0}{T} \lambda^2$$

$$\Delta \nu(\%) = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 2 \nu_0 \sqrt{\frac{2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}}{9.1 \cdot 10^{-31}}} \approx 2 \nu_0 \sqrt{3 \cdot 10^7} \approx 2 \nu_0 \cdot 5.5 \cdot 10^3 \text{ Hz} \quad (1.7)$$

$$\Delta \nu \approx \frac{1}{2} \frac{v_0}{T} \lambda^2$$

unde ν_0 este frecvența de tranziție, M este numărul de masă al elementului studiat, $m = (p. 1091 + 0,0004) \times 10^{-31} \text{ kg}$ [5] este masa electronului, $R = (8,3143 \pm 0,0012) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [5] este constanta generală a gazelor, $c = (2,997925 \pm 0,000003) \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ [5] este viteza luminii în vid și T este temperatura absolută. În acest caz, lățimea liniilor spectrale este adesea determinată de timpul de coerență (efectul lățimii naturale a liniei), iar această lățime (definită de sistemul material) este de obicei mai mare decât intervalul îngust de frecvență care caracterizează circuitul de rezonanță macroscopie pe care cercetătorul îl are la dispoziție. Prin urmare, forma liniei poate fi explorată mult mai ușor decât în regiunea optică. În consecință, spre deosebire de cazul spectroscopiei în infraroșu, vizibil sau cu raze gamma, incertitudinea $\Delta \nu$ în frecvența radiației este de obicei mai mică decât suma $A-1 \Delta E$ (în unități de frecvență) - lățimile nivelurilor implicate în tranziția dată *.

În sfârșit, și din cauza concentrației mari de energie disponibilă, tranzițiile dipolului magnetic prevalează în spectroscopia de radiofrecvență ca urmare a acțiunii vectorului undelor magnetice asupra impulsului magnetic al sistemului material (atomi, nuclee sau molecule). Este bine cunoscut faptul că, în domeniul optic, predomină tranzițiile dipolului electric (produse prin acțiunea vectorului electric al unde electromagnetice asupra impulsului electric dipol al

sistemului atomic), în timp ce tranzițiile dipolului magnetic sunt rar observate. Raportul dipolului magnetic

* $\Delta\nu < \Delta\nu_{12} = \Delta\nu_{\chi} + \Delta\nu_2$. unde $\Delta\nu_{\chi}$ și $\Delta\nu_2$ sunt lățimile nivelurilor superioare și, respectiv, inferioare.

12

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

(1,8)

și ratele de tranziție electrică a dipolului între două niveluri de energie ale Sistemului $|m\rangle$ și $|m_i\rangle$, este dat de expresia [6]

(dmmihl ____ $\dot{I}-i'^2 \sim IV$

'P' 12 C

unde v reprezintă viteza electronilor pe orbita Bohr, μ pentru momentul magnetic al atomului și p pentru momentul electric.

În spectroscopia de radiofrecvență, tranzițiile dipolului magnetic sunt numeroase și ușor de observat. Tranzițiile de rezonanță atomică moleculară (C) și de rezonanță magnetică nucleară sunt de acest tip. Tranzițiile dipolului electric stil' reprezintă o fracțiune importantă din cele observate; de exemplu: tranzițiile de rotație ale moleculelor polare [7], tranzițiile în banda de inversare a amoniacului [8] și efectul Lamb-Retherford [9].

1.3. Scurt istoric! revizuirea spectroscopiei de radiofrecvență

Încă din 1928, Grotrian [10] a observat că tranzițiile spectrale dintre nivelurile de structură fină ale aceluiași număr cuantic principal n ar putea corespunde domeniului de radiofrecvență, conform regulii de selecție. Dar încercările din Germania între 1930 și 1935 de a detecta astfel de tranziții nu au dat rezultate pozitive.

Tranziția de radiofrecvență spectroscopică detectată pentru prima dată a fost absorbția de către amoniac a undelor electromagnetice cu lungimea de undă $\lambda = 1,25$ cm [11] Banda de inversare a moleculei de NH_3 a fost prezisă din structurile fine ale finelor sale de rotație în infraroșu.

Începând din 1936, încercările lui Gorter [12] de a detecta tranzițiile de rezonanță paramagnetică nucleară nu au avut succes. În 1933, în urma unei sugestii a lui Gorter, Rabi [13] și echipa sa de la Universitatea Columbia (SUA), au adaptat un câmp de radiofrecvență la tehnica Stern și Gerlach a fasciculelor atomice și în 1938 au detectat tranziții de rezonanță paramagnetică nucleară pentru prima dată. timp. Aceasta a introdus metoda fasciculelor atomice în studiul rezonanței magnetice nucleare sau electronice *.

Metodele de detectare a rezonanței paramagnetice au fost publicate în 1945 și 1946, începând cu rezonanța paramagnetică electronică [14] și rezonanța paramagnetică nucleară (metoda absorbției [15] și metoda

inducției [16]) și apoi cu rezonanța feromagnetică [17]. Ulterior, au fost introduse metodele de inducție nucleară liberă [18] care au permis extinderea spectroscopiei de radiofrecvență la frecvențe de până la 103 Hz. Dezvoltarea tehnicilor cu microunde centimetre a condus la apariția spectroscopiei de radiofrecvență centimetrică cu microunde, care este deosebit de potrivită pentru stucitatea spectrelor de rotație moleculară și pentru analiza structurii lor fine și hiperfine [19].

* Această metodă de cercetare a folosit atât tehnicile fasciculelor de vid ale lui Dunoyer, cât și ideea lui Stern și Gerlach de a schimba traiectoriile atomilor paramagnetici prin câmpuri magnetice neomogene și a unui câmp magnetic cu frecvență radio care produce rezonanță. Detectarea rezonanței pare a fi posibilă datorită modificărilor numărului de atomi care se apropie de detector.

Γ·I·PODUCȚIE

13

Studiul tranzițiilor de radiofrecvență între nivelurile atomice excitate optic a devenit posibil în cazul special al nivelului metastabil $225\text{i}/2$ care apare în H și H⁺. Acest lucru a rezultat din munca lui Lamb și Retherford [9], [20], care au folosit o tehnică de detectare similară cu cea a lui Rabi.

La începutul anului 1949, Bitter [21] a subliniat importanța studierii fenomenelor de rezonanță ale atomilor în statele excitate. Câteva luni mai târziu, Brossel și Kastler [22] au stabilit două metode pentru un astfel de studiu. Acestea par a fi primele metode optice de spectroscopie de radiofrecvență pentru studierea nivelurilor atomice excitate. Mai târziu, datorită metodelor de pompă optică concepute de A. Kastler [23], metodele optice ale spectroscopiei de radiofrecvență au fost extinse la studiul rezonanțelor atomilor din statele fundamentale.

Pentru a încheia această listă a metodelor de spectroscopie de radiofrecvență în ordine istorică, recălăm metoda rezonanței cu patru poli [24], care a adus contribuții importante la studiul structurii nucleare.

Ultimul pas, așa cum a prevăzut unul dintre autorii [25] a metodelor de spectroscopie de radiofrecvență, ar fi aplicarea spectroscopiei de radiofrecvență la tranzițiile de rezonanță magnetică între nivelurile nucleare excitate. Numai, aceste tranziții pot da naștere la fenomene dependente de direcție ale radiației emise (corelații unghiulare, orientare nucleară sau rezonanță de împrăștiere).

1.4. Metode de spectroscopie de radiofrecvență

După cum sa menționat mai sus, regiunea tranzițiilor de radiofrecvență acoperă un domeniu egal cu cel al domeniilor infraroșu, vizibil și ultraviolet combinate, adică de la 2×10^3 Hz la aproximativ 10^{12} Hz.

Metodele de spectroscopie de radiofrecvență sunt clasificate în funcție de natura spectrului luat în considerare. Astfel, corespunzând spectrului continuu există metode nerezonante care constau în absorbție

dielectrică și relaxare paramagnetică, așa cum arată Gorter. În schimb, spectrele discontinue observate sunt obținute prin metode rezonante. Acestea diferă în funcție de tehnica de detectare utilizată. O primă categorie include acele metode în care rezonanța este detectată prin radiație, adică se observă reacția pe care Sistemul material investigat o induce asupra dispozitivului radio-electronic care produce câmpul electromagnetic. Această categorie cuprinde metodele de rezonanță paramagnetică nucleară sau electronică, cele de spectroscopie moleculară gazoasă, metoda rezonanței ciclotronului în semiconductori, metoda rezonanței feromagnetice etc. În acest caz experimentele sunt efectuate în general cu materie condensată și interacțiunile dintre Sistemul investigat (moleculă, atom sau nucleu) și materia (rețea) sunt cele mai importante. În cazul rezonanței feromagnetice, aceste interacțiuni pot domina întregul fenomen.

A doua clasă de metode rezonante de spectroscopie de radiofrecvență cuprinde metodele în care detecția se face prin materie, adică se observă modificarea Sistemului material studiat. Metodele fasciculului atomic și molecular al lui Rabi, experimentul lui Lamb și Retherford, metodele optice de radio-

14

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

spectroscopiei în frecvență etc. aparțin acestei categorii. Aceste experimente au avantajul de a fi efectuate în general pe atomi, molecule sau nuclee aproape izolați.

Domeniul larg al tranzițiilor de radio-frecvență și numeroasele metode care sunt utilizate au produs o cantitate corespunzător de mare de informații. Observațiile privind deplasarea nivelului de $2S \text{ } 1/r$ în hidrogen [9] și a momentului magnetic anormal de spin al electronilor [26] au testat bazele electrodinamicii cuantice, în timp ce descoperirea momentului cvadrupolului deuterion [27] a condus la asumarea naturii tensorice a forțelor nucleare [28]. Aceste trei experimente efectuate prin spectroscopie de radiofrecvență au fost de cea mai mare importanță pentru fizică.

De asemenea, se pot enumera alte realizări semnificative, cum ar fi măsurarea momentului magnetic al neutronilor [29], determinarea structurii fine a pozitroniului [30] – [32], măsurarea momentului magnetic μ -mezon [33], utilizarea de rezonanță magnetică în studiul nivelurilor atomice excitate [34], [35], investigarea interacțiunii dintre atomi și câmpul de radiație [36] – [39], în special descoperirea experimentală că atomii prezintă o schimbare a nivelurilor lor de energie când este iradiată de lumină a cărei frecvență se apropie de frecvența de rezonanță [40] și așa mai departe. Acestea rezultă din aplicarea metodelor de rezonanță magnetică ale spectroscopiei de radiofrecvență.

Alte lucrări, [25], [41] – [44] și lucrările de revizuire [45] – [52] descriu multe alte contribuții pe care metodele de rezonanță ale frecvenței radio le-au adus în dezvoltarea fizicii.

L5. Principiul metodelor de rezonanță

a spectroscopiei de radiofrecvență

Următoarea procedură este caracteristică tuturor metodelor de rezonanță ale spectroscopiei de radiofrecvență: Sistemul studiat (molecule, atomi sau nuclee) este situat într-un câmp magnetic H_0 care este continuu în timp și constant în spațiu. Prin intermediul câmpului magnetic de radiofrecvență H_r , sunt induse tranziții magnetice dipol între sub-nivelurile Zeeman ale stărilor de bază sau excitate ale sistemului. Dacă între subnivelurile Zeeman există o asimetrie a populației care poate fi fie spontană * [1], [14] – [16], [18], fie artificială [13], [21] – [23],

* Conform relației Boltzmann,

$$(1,9)$$

unde n_1 și n_2 sunt populațiile subnivelurilor de energii și $1/2$ (cu $W_1 - W_2 = \mu H_0$), μ este momentul magnetic nuclear sau electron-shell, iar g_1 și g_2 sunt degenerescențe ale cele două niveluri (cum n_1 și n_2 corespund subnivelurilor Zeeman ale aceluiași nivel atomic, $g_1 = g_2$).

INTRODUCERE

15

tranzițiile induse de câmpul magnetic de radiofrecvență duc la modificări ale populației relative a acestor subniveluri.

În consecință, proprietățile fizice ale sistemului care depind de populația relativă a sub-nivelurilor Zeeman (cum ar fi susceptibilitatea magnetică din experimentele lui Bloch [16] și Purcell [15], traiectoriile atomilor din experimentele lui Rabi [13], sau polarizarea luminii în cazul experimentelor lui Kastler [22], [23] etc.) se schimbă brusc când sunt îndeplinite condițiile de rezonanță magnetică. Linia de rezonanță în general ia o formă Lorentz dată de relație

$$3 \quad 1$$

$$I = \frac{I_0}{1 + R (V - \nu_0)^2} \quad (L1 \text{ o})$$

$$I = \frac{I_0}{1 + R (V - \nu_0)^2}$$

unde I este intensitatea semnalului de rezonanță pentru o frecvență dată ν și I_0 este intensitatea semnalului de rezonanță pentru $\nu = \nu_0$.

Pentru anumite valori ale câmpului de radiofrecvență, finele de rezonanță au o formă cvasi-lorentziană, iar în cazul cristalelor linia de rezonanță este gaussiană. Henee, cantitățile menționate mai sus (care depind de populația sub-nivelurilor Zeeman) pot fi utilizate pentru a detecta momentul rezonanței magnetice.

Metodele menționate mai sus diferă prin modul în care produc asimetria populației de subnivel Zeeman, precum și prin mijloacele prin care detectează modificarea asimetriei în momentul rezonanței.

O problemă importantă care merită remarcată aici este cea a relaxării spin-lattice, adică mecanismele prin care spinii nucleari sau electronii ating echilibrul termic cu rețeaua (adică modul în care ajung la temperatura rețelei).

Astfel, fiecare experiment privind rezonanța magnetică în stare de echilibru poate fi interpretat în cadrul metodelor radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență [1], [14] – [16] ca rezultat din două fenomene opuse: pe de o parte, o relaxare care tinde să stabilească un echilibru Boltzmann între populații, iar pe de altă parte câmpul electromagnetic de radiofrecvență care tinde să distrugă aceste diferențe în populații. Așa a ajuns Bloch [1] să descrie fenomenul de rezonanță magnetică nucleară ca o precesie forțată a magnetizării nucleare în câmpul de radiofrecvență aplicat; această precesie este cea care induce o forță electromotoare care este apoi detectată de o bobină de detectare.

Metodele de detecție optică a rezonanței magnetice [21] – [24] se bazează pe conservarea momentului unghiular în interacțiunea dintre atomi și câmpul de radiație. Prin excitarea rezonanței optice a atomilor cu lumină polarizată sau orientată corespunzător, se transferă atomului momentul unghiular purtat de foton, producând astfel o orientare globală a atomului. Diferențele de populație astfel obținute între sub-nivelurile Zeeman ale unei anumite stări aduc atomul într-o stare fizică în care rezonanța magnetică este ușor de observat.

Mai mult, deoarece două subniveluri atomice nedegenerate nu au de obicei aceeași intensitate de absorbție sau emisie, orice variație a distribuției populației între nivelurile Zeeman (în special cea produsă de un câmp magnetic de radiofrecvență) înseamnă că absorbția sau emisia totală. spectrul atomului Sistemul este modificat. Astfel, momentul rezonanței magnetice nucleare sau electronice a oricărei stări excitate sau fundamentale poate fi detectat prin modificările atât ale intensității, cât și ale gradului de polarizare a luminii absorbite sau emise. În acest fel tranzițiile

16 METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENȚĂ

între sub-nivelurile Zeeman care implică energii foarte scăzute sunt detectate folosind fotoni optici, de energii semnificativ mai mari. Prin urmare, detectarea optică a rezonanței magnetice oferă o sensibilitate considerabilă și un câmp larg de aplicații *. Trebuie subliniat că aici avem de-a face și cu o proprietate de bază a Sistemelor ale căror niveluri au o asimetrie a populației. Acestea tind să recupereze o distribuție normală prin emisia sau absorbția radiației corespunzătoare tranzițiilor admisibile.

Pentru a detecta un semnal în cazul metodelor radio-electronice de spectroscopie în radiofrecvență, numărul de atomi din volumul probei de rezonanță trebuie să fie de ordinul 10^{18} atom cm^{-3} , în timp ce în cazul metodelor optice de prin spectroscopie de radiofrecvență, un semnal vizibil poate fi încă înregistrat chiar dacă această cantitate este la fel de mică ca 10^{10} atom cm^{-3} [53].

CAPITOL

Principii de bază ale metodelor optice de spectroscopie de radiofrecvență

2.1. Principiul rezonanței magneto-optice în studiul nivelurilor excitate

Metodele radio-electronice de rezonanță radio-frecvență concepute de Rabi și colegii săi [13] pentru studiul atomilor izolați și aplicarea cu succes a acestor metode în statele $n = 2$ ale HI și Hell de Lamb și Retherford [20], l-a determinat pe Bitter [21] să realizeze importanța extinderii tehnicilor de radiofrecvență la stările excitate ale atomilor. Dar metodele pe care Bitter le-a sugerat nu au apărut.

În 1949, Brossel și Kastler [22] au introdus o tehnică simplă pentru studiul stărilor atomice excitate de rezonanță magnetică. Ei consideră că atomii sunt inițial în statistică! echilibru și că diferențele în populațiile de subnivel atomice datorate distribuției Boltzmann (1.9) pot fi neglijate și că un experiment de rezonanță magnetică care implică niveluri excitate necesită producerea artificială a diferențelor populației între subnivelurile magnetice ale unei stări excitate.

Experimentele de rezonanță magnetică utilizate acum pentru a studia statele excitate au diferite moduri de a obține diferite populații de sub-nivel magnetic la nivelul excitat relevant și folosesc diferite metode pentru a detecta rezonanța de radiofrecvență.

Pentru a produce o populație neuniformă de sub-nivel Zeeman în atomii excitați, se utilizează fie fenomenul de rezonanță optică [54], fie efectul Franck și Hertz (atomi care se ciocnesc cu electronii) [55]. În primul caz, o asimetrie în populațiile sub-nivelurilor magnetice ale unui anumit nivel excitat poate fi cauzată de excitarea atomilor fie cu anizotropie, fie cu radiație polarizată de rezonanță optică, prin radiație restrânsă la un interval de frecvență îngust, fie printr-un combinație a celor de mai sus. În al doilea caz, asimetria este cauzată de excitarea atomilor fie printr-un bombardament controlat cu fascicul de electroni, fie într-o descărcare de gaz în care, dintr-un motiv anume, echilibrul statistic nu este menținut.

Această inegalitate a populației în subnivelurile magnetice ale unui nivel atomic excitat provoacă atât o anizotropie spațială, cât și un grad de polarizare a luminii reemise.

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

de atomii excitați. Separările Zeeman între sub-nivelurile magnetice apar dacă se aplică un câmp magnetic continuu H_0 și pot fi măsurate printr-un experiment de rezonanță. Într-un astfel de experiment, tranzițiile de radiofrecvență între subnivele își egalizează populațiile, iar momentul de rezonanță se găsește prin variațiile de

intensitate sau gradul de polarizare a radiației reemise. Rezonanța magnetică are loc atunci când starea

$$\omega = \omega_0 = -\gamma H_0, \quad (2.1)$$

este îndeplinită, unde ω este frecvența câmpului magnetic de radiofrecvență H_r , ω_0 frecvența Larmor a momentului unghiular al atomului situat într-un câmp magnetic continuu H_0 , și γ raportul giromagnetic al le^elului atomic studiat.

2.1.1. Vays de obținere a diferențelor populației de niveluri atomice excitate prin metode de rezonanță magneto-optică

2.1.1.1 Excitație optică

Metoda rezonanței magnetice folosită pentru a investiga nivelurile atomice excitate de rezonanța optică este de obicei numită metoda rezonanței duble magneto-optice. Această metodă se bazează pe interacțiunea atomilor cu câmpul de radiație. Transferul momentului unghiular de la foton la atom creează diferențe de populație în sub-nivelurile Zeeman, astfel încât rezonanța magnetică a sistemului atomic este ușor de observat. Aceasta este o consecință directă a principiului de conservare a momentului unghiular aplicat interacțiunii atom – câmp de radiație (foton).

După cum au arătat studiile de rezonanță și fluorescență, conceptul de cuantificare spațială a atomilor este valabil chiar și în absența unui câmp extern [56]. Conform postulatului lui Heisenberg [57]:

Dacă nu este prezent niciun câmp, direcția de cuantizare virtuală trebuie să coincidă cu o axă de simetrie a vibrației luminii excitante, astfel încât, dacă vibrația vectorului luminii incidente este polarizat liniar, direcția de cuantizare este paralelă cu aceasta și numai tranzițiile π Zeeman sunt implicate în absorbție. Dacă vibrația incidentă este naturală sau polarizată circular (σ^+ sau σ^-), direcția de cuantizare se află de-a lungul unei axe perpendiculare pe planul de vibrație și numai componentele σ ($\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$), σ^+ sau σ^- respectiv vor fi absorbite.

Starile de polarizare ale radiației reemise sunt și ele interpretate prin acest postulat, ceea ce ramane adevărat în cazul excitației pas cu pas, când vectorii luminii incidente au direcții de cuantizare corespunzătoare. Postulatului lui Heisenberg a fost generalizat de Soleillet [58] * pentru cazul excitației pas cu pas când vectorii de lumină incidente sunt neconcordanți.

* P. Soleillet a arătat că în absența oricărui câmp extern, se poate admite o direcție de cuantizare arbitrară, cu condiția să se țină seama de o anumită coerență între vibrațiile diferitelor tranziții Zeeman.

PRINCIPII METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

19

Prin urmare, dacă atomii sunt excitați optic de tranzițiile Zeeman selectate, apare o asimetrie în populația sub-nivelurilor magnetice | m

> a unei stări excitate, de unde atomii revin la starea lor inițială inferioară, respectând regulile probabilităților de tranziție.

Lăsând să fie numărul cuantic de nivel scăzut și J_2 pe cel al nivelului superior și ținând cont de regulile probabilității de tranziție [2], se pot distinge următoarele cazuri de excitație optică selectivă [23]:

a) excitație optică prin lumină polarizată liniar (π), care concentrează atomii spre subnivelurile medii ($|m_2\rangle \rightarrow |m_2 = 0\rangle$) când $J_2 > J_x$ și spre subnivelurile externe ($|m_2\rangle \rightarrow |m_2 = J\rangle$) când $J_2 <$

b) excitație optică prin lumină polarizată circular, (σ) sau prin lumină naturală incidentă care concentrează atomii spre subnivelurile externe ($|m_2\rangle \rightarrow |m_2| = J\rangle$) când $J_2 < J_1$ și spre subnivelurile din mijloc -niveleuri ($|m_2\rangle \rightarrow |m_2 = 0\rangle$) când $A <$

c) excitație optică prin lumină polarizată circular pe dreapta sau pe stânga (σ^+ sau σ^-) care concentrează atomii către subnivelele cu $m_2 > 0$ sau $m_2 < 0$, indiferent de relația dintre J_2 și

Aceste reguli sunt ilustrate prin exemplele din Anexa I.

a) Clasică! dublă rezonanță magneto-optică. Pentru a contura principiul clasice! dublă rezonanță magneto-optică, vom descrie experimentul de pionierat realizat de Brossel și Bitter [34] în studiul nivelului $6^3\text{P} - \text{Hgl}$ care apare în izotopii pari ($I = 0$) ai mercurului. Tranziției în Hgl între starea fundamentală 6^1S și starea excitată 6^3P îi corespunde linia de combinație $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Durata de viață a nivelului 6^3P este destul de lungă ($\tau \approx 10^{-7}\text{s}$), deoarece o tranziție de la acesta este posibilă doar ca urmare a amestecării statelor triplete și singlet.

Structura Zeeman a liniei $\text{Hgl } \lambda = 2537 \text{ \AA}$ în cazul izotopilor pare este prezentată în Fig. 1. În această reprezentare, o tranziție π ($\Delta m = 0$) corespunde unui vector electric care oscilează paralel cu câmpul magnetic H_0 , în timp ce tranzițiile σ^+ ($\Delta m = \pm 1$) corespund vibrațiilor circulare într-un plan perpendicular pe câmp; Tranzițiile σ^+ corespund cazului în care direcția de rotație este opusă direcției curentului de magnetizare.

Configurația experimentală este prezentată în Fig. 2. Observați că aparatul este aranjat de-a lungul axelor unui sistem de coordonate dreptunghiular $Oxyz$. Câmpul magnetic de direcție H_0 este paralel cu axa Oz . Celi de rezonanță (C), cu pereți transparenți, este situat în centrul triedrului dreptunghiular și conține vapori de mercur. Numărul de atomi din celi de rezonanță depinde de temperatura băii din jurul capătului său (T). Lumina excitantă Hgl de $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ este dată de o lampă cu arc de vapori de mercur (S). Fasciculul luminos este focalizat de lentila (L) din centrul celilor de rezonanță. Linia de rezonanță Hgl de $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, care cade pe celi de rezonanță de-a lungul direcției Ox , este polarizată liniar, având vectorul său electric ϵ paralel cu axa Oz . Atomii sunt aduși la starea excitată $\text{Hgl} - 6^3\text{P}$ prin rezonanță optică. Conform principiului stabilității spectroscopiei [57], atomii aduși de la nivelul $\text{Hgl} - 6^1\text{S}$ la nivelul $\text{Hgl} - 6^3\text{P}$ vor popula doar

subnivelul $|m| = 0$ din această stare deoarece orientarea vectorului electric al luminii excitante permite excitarea componentei π -Zeeman

20

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

numai. Prin urmare, polarizarea luminii excitante, indiferent de jumătatea lăţimii liniei λ , este suficientă pentru a induce o inegalitate semnificativă a populaţiei între subnivelurile Zeeman ale unei stări excitate. În acest fel, atomii sunt aduşi într-o stare în care rezonanţa magnetică este uşor de observat.

Fig. 1. – Diagrama Heisenberg pentru tranziţia $63\lambda - \text{Hgl} \rightarrow 6150 - \text{Hgl}$.

Fig. 2. – Aparat de rezonanţă magneto-optică dublă pentru studiul nivelului $6^1 - \text{Hgl}$ [60].

H, – câmp magnetic continuu; C – rezonanţe celi; A – baie pentru a ţine rezonanţă celi terminal; S – tub de descărcare a vaporilor de mercur; f_1, f_2, L_1, L_2 – lentile optice; P – polarizator nicol; Pu – polaroid; M_1, M_2 – foto-multiplicatori; G – galvanometru; ω , – câmp magnetic de radiofrecvenţă.

Când atomii revin la starea lor fundamentală $\text{Hgl} - 6150$, ei pot reemite numai componenta Zeeman π , astfel încât un observator plasat de-a lungul axei Oy va vedea

* Cunoştinţele noastre despre structura atomică şi nucleară, plus cele despre interacţiunea materiei şi radiaţiilor, provin din studiul spectrelor atomice. Metodele de rezonanţă cu radiofrecvenţă, şi în special metodele de rezonanţă magnetică, îmbunătăţesc precizia experimentală care în spectroscopie atomică este limitată de efectul Doppler.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANŢĂ MAGNETO-OPTICĂ

21

o linie polarizată liniar de-a lungul axei Oz , cu un grad θ teoretic de polarizare de 100%.

Pentru a efectua un experiment de rezonanţă magnetică cu un câmp magnetic oscilator de înaltă frecvenţă H_1 , sunt induse tranziţii dipol magnetice între subnivelul $|I| = 0$ şi subnivelurile $|m_j| = \pm 1$ din aceeaşi stare, distrugând orientarea populaţiei obţinută prin excitaţie selectivă. Polarizarea luminii de rezonanţă optică reemisă este modificată, deoarece acum apar componente σ .

Gradul de polarizare experimental în funcţie de câmpul magnetic constant H_0 (sau de frecvenţa ω a câmpului magnetic oscilator afişează rezonanţă atunci când relaţia (2.1) este îndeplinită, ω_0 reprezintă frecvenţa tranziţiilor $\Delta m = \pm 1$. O fotometrică diferenţială metoda [59] permite o înregistrare simplă a diferenţei dintre intensitatea I_π a luminii π -polarizate şi cea a luminii σ -polarizate, 3σ , care defineşte gradul de polarizare conform expresiei

$P = \dots (2,2)$

3jt 4- 3a

Lentilele (Z^{\wedge}) și ($L2$) concentrează lumina reemisă de celi de rezonanță pe fotomultiplicatori ($/J$ și $(/2)$), în timp ce polarizoarele (PJ și $(P2)$) separă componentele $3n$ și σ . la punctul de rezonanță este fie la maxim, fie la minim, în funcție de echilibrul aparatului atunci când este departe de starea de rezonanță.

Mărimile care pot fi măsurate sunt gradul de polarizare sau una dintre intensitățile $3n$ și $3a$. Dacă se măsoară diferența de intensități, adică gradul de polarizare, se obține un raport semnal-zgomot mult mai mare.

Pentru a rezuma, prin utilizarea luminii de excitație orientate și polarizate corespunzător se produce o inegalitate a populației între sub-nivelurile Zeeman ale unui nivel excitat. Modificările de polarizare a luminii reemise cauzate de un agent extern (un câmp magnetic de radiofrecvență H_r) permit detectarea rezonanței magnetice în starea excitată.

Izotopii de mercur ciudați arată rezonanțe de tip saine între nivelurile Zeeman corespunzătoare diferitelor niveluri hiperfine.

Brossel [60] a arătat că forma liniei de rezonanță magnetică obținută într-un astfel de experiment (Fig. 3) depinde de doi factori principali: durata de viață a nivelurilor excitate și intensitatea câmpului magnetic de înaltă frecvență. Pentru câmpurile magnetice de înaltă intensitate de intensitate scăzută, lățimile liniilor de rezonanță magnetică tind spre suma lățimilor naturale ale nivelurilor implicate în tranzițiile magnetice. Este demn de remarcat faptul că lățimea liniei naturale a liniei H_{g1} de $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, de exemplu, pare a fi de ordinul mărimii de 1 MHz, în timp ce lățimea liniei de rezonanță optică la o presiune de vapori Hg corespunzătoare unei temperaturi de 0° C crește până la aproximativ 1000 MHz datorită lărgirii Doppler. Astfel, puterea de rezoluție a rezonanței duble magneto-optice pare a fi cu trei ordine de mărime mai mare decât cea a metodelor optice pure. Prin urmare, metodele de dublu magneto-

* De fapt, împrăștierea secundară și prezența unor izotopi ciudați ai mercurului scad ușor gradul de polarizare care este măsurat.

22

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

rezonanța optică nu numai că sunt foarte sensibile * dar au și o putere de rezoluție mult mai mare decât cea a spectroscopiei atomice, ale cărei măsurători sunt limitate de efectul Doppler.

67 68 69 70 71

Fig. 3. – Liniile de rezonanță magnetică ale nivelului $63/\backslash$ – H_{g1} obținute prin metode de rezonanță dublă magneto-optică [60].

Fig. 4. – Deplasarea Bloch-Siegert dintr-un studiu al nivelului – Hgl prin rezonanță magneto-optică dublă [60].

Fig. 5. – Tranziția de radio-frecvență între două sub-niveluri Zeeman ale energiilor E_r și E .

Luând în considerare componenta ω a câmpului magnetic oscilator H_r [61], în experimentele radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență a fost detectată o deplasare a rezonanței magnetice și este dată de relația:

$$\omega = \omega_0 + \frac{\gamma}{2} H_r$$

$$\omega = \omega_0 + \frac{\gamma}{2} H_r = \omega_0 + \frac{\gamma}{2} H_0 \cos \theta \quad (2.3)$$

$$4\omega_0 = 2 H_0 J$$

Experimentele efectuate de Brossel și Bitter pentru a studia nivelul Hgl – 63P1 ilustrează acest efect (Fig. 4).

* Fotonii optici, prin intermediul cărora este detectată o tranziție între sub-nivelurile Zeeman, au o energie semnificativ mai mare decât energiile eliberate de o tranziție de radiofrecvență.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

23

Prin folosirea metodei dublei rezonanțe magneto-optice a putut fi astfel observată rezonanța magnetică a nivelului 13S1 – Hgl [62]. În acest caz, atomii au fost aduși în starea 13S1 – Hgl printr-o excitație optică pas cu pas [54]. Curbele de rezonanță care au fost obținute pentru acest nivel au avut, așa cum era de așteptat, o jumătate de lățime mult mai mare decât cea a nivelului 63Pj – Hgl. Aceasta este o consecință directă a principiului incertitudinii, deoarece durata medie de viață a nivelului 73S1 – Hgl ($\tau \sim 1,1 \times 10^{-8} \text{s}$) este mult mai scurtă decât cea a nivelului 63 – Hgl ($\tau \sim 1,18 \times 10^{-7} \text{s}$).

În cazul unui experiment de rezonanță magnetică, câmpul magnetic de radiofrecvență $H_r(\nu)$ face ca cele două subnivele magnetice ale unui nivel excitat $E(m=0)$ și $E(m=+1)$ (Fig. 5) să comunice, fiecare subnivelul fiind afectat de incertitudine

$$\Delta E \sim \hbar \omega \quad (2,4)$$

Incetitudinea de frecvență rezultă din însumarea incertitudinilor subnivelurilor implicate în tranziție; acesta este,

$$\Delta \nu_0 = 2 \frac{\omega}{2\pi} \quad (2,5)$$

$$h \pi \tau$$

În cele din urmă, în cazul excitației pas cu pas 61 – Hgl \rightarrow 63 – Hgl \rightarrow 73S1 – Hgl, intensitatea tripletului de fluorescență vizibil Hgl λ 4047, 4358 și 5461 Å (Fig. 6).) este atât de slab încât să fie abia detectabil chiar și de fotomultiplicatori. Pentru a evita acest

dezavantaj, celi de rezonanță conține puțin azot spectroscopic pur în afară de vapori de mercur care ajută la producerea unor concentrații semnificative de atomi metastabili în starea $83P_0 - \text{Hgl}$ [63]. Excitarea de către linia $\text{Hgl } 4047 \text{ \AA}$ (Fig. 7) conduce în aceste condiții la o reemisie intensă a $\text{Hgl } 4047, 4358 \text{ și } 5461 \text{ \AA}$ de la atomii excitați la nivelul $73S_1 - \text{Hgl}$.

b) Modularea luminii fluorescente într-un experiment magneto-optic cu dublă rezonanță. Series și colab. [64] – [66] au observat fine de rezonanță magnetică ale nivelurilor excitate atomice atunci când au studiat modularea luminii fluorescente într-un experiment magneto-optic cu rezonanță dublă. Emoționând vapori de mercur printr-un fascicul de lumină polarizat coerent la starea excitată $63P_1 - \text{Hgl}$ de spin electronic $J = 1$ au observat, pe lângă rezonanța clasică dublă a lui Brossel și Bitter, rezonanțe în câmpuri magnetice statice care au satisfăcut relația $\omega_0 = -\gamma$, $-\gamma \gg 2\omega$. Aceste rezonanțe au suferit deplasări radiative, dar nu au prezentat largiri atunci când intensitatea câmpului magnetic de radiofrecvență a fost crescută.

Emisia spontană este de obicei dată în termeni de tranziții între stările de energie staționară ale atomilor: când un atom se descompune din starea de echilibru $|j\rangle$ la starea staționară $|i\rangle$, lumina emisă se presupune a fi un mănunchi de cuante de câmp electromagnetic de frecvențe $\omega = (E_j - E_i)/\hbar$, unde E_i și E_j sunt energiile Statelor $|i\rangle$ și respectiv $|j\rangle$. Probabilitatea de emisie este calculată în termenii teoriei clasice a radiației prin asocierea oscilatorului virtual al impulsului ($|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ cu tranziția $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$, unde P este un operator ales pentru a reprezenta tipul particular de radiație, de obicei dipolul electric. Deoarece stările staționare sunt independente, oscilatorul virtual este de asemenea

24

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

independent (cel mai simplu model). Astfel, statul $|i\rangle$ pot fi populate pornind de la starea inițială $|k\rangle$, diferit de $|j\rangle$, fazele de radiație v_y și v_z fiind distribuite aleatoriu. După cum s-a demonstrat în experimentele lui Forrester, Gudmundsen și Johnson [67], într-un ansamblu de atomi care radiază spontan

Fig. 6. – Tranziția de rezonanță optică $\text{Hgl } \lambda 2537 \text{ \AA}$ și tripletul de fluorescență vizibil al Hg.

A. Schema grotriană; b. Schema Heisenberg (excitația $61^1P_1 \rightarrow 6^1P_1, \rightarrow 7^1S_0$, de-a lungul câmpului magnetic H_0).

Fig. 7. – Linia de rezonanță $\text{Hgl } \lambda 2537 \text{ \AA}$ și tripletul vizibil al Hg. Detectarea liniei $\text{Hgl } 4047 \text{ \AA}$.

A. Schema grotriană; b. Schema Heisenberg (excitația $6^1S_0 \rightarrow 6^1P_1, \rightarrow 6^3P_1, \rightarrow 7^3S_1$, de-a lungul câmpului magnetic H_0).

toate fazele de radiație sunt necorelate. Acești autori au detectat în radiația unei lămpi cu mercur o modulație slabă care s-ar putea aștepta de la un ansamblu de oscilatori independente.

Seria GW și colab. a efectuat experimente în care lumina emisă de un ansamblu atomic a fost puternic modulată. Pentru a explica acest fenomen de modulare a

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

25

lumina fluorescentă, se introduce în modelul anterior conceptul de suprapunere de stări, abandonând independența oscilatoarelor virtuale asociate tranzițiilor $|j\rangle \rightarrow |z\rangle$. Pentru fiecare atom, starea inițială a procesului de emisie devine apoi o suprapunere de stări de echilibru. Coeficienții în expresia funcției de undă reprezentând suprapunerea în regim de echilibru sunt funcții periodice dependente de timp. Ele pot diferi ca frecvență, dar fazele lor relative sunt perfect definite. Fazele relative depind de condițiile experimentale, adică de condițiile care determină starea inițială. În consecință, quantumul de radiație care descrie câmpul emis de un atom se caracterizează printr-o suprapunere de frecvențe discrete în care fazele relative sunt determinate din condițiile experimentale și sunt aceleași pentru toți atomii ansamblului. Modulația luminii a unui ansamblu de atomi emitenți are loc ca o manifestare a coerenței dintre radiațiile care provin din diferitele stări de echilibru ale atomilor. Cu alte cuvinte, coerența dintre stările excitate care rezultă în interferență între lumină sau frecvențe diferite se arată ca o modulare a luminii fluorescente.

În [65] este dată o teorie care explică modularea luminii fluorescente a atomilor care sunt supuși simultan radiației optice și unui câmp magnetic de radiofrecvență. Câmpul electromagnetic al radiației optice stimulează una sau mai multe stări atomice excitate, iar coerența dintre ele este stabilită de câmpul magnetic de radiofrecvență. Această coerență se dezvăluie în radiația fluorescentă prin modulare, efectul interferenței dintre radiațiile de diferite frecvențe. În cele din urmă, se obțin expresii generale pentru intensitatea luminii fluorescente în funcție de timp. De asemenea, este dat un studiu detaliat al structurii Zeeman a $63\text{ Pr} - 61\text{S0}$ ($\lambda 2536 \text{ \AA}$ Hgl).

Prima detecție a luminii fluorescente modulate în experimentul de rezonanță magneto-optică dublă este descrisă în [64] și [66].

Investigațiile experimentale au folosit radiația de rezonanță de intercombinație a mercurului Hgl $\lambda 2537 \text{ \AA}$ ($61\text{S0} \rightarrow 6^1$). Structura experimentală este prezentată în Fig. 8. Atomii emițători (limitați la rezonanța celi C) sunt plasați într-un câmp magnetic static H_0 și într-un câmp oscilator de frecvență ν , perpendicular pe H_0 . Întrucât experimentul a fost realizat cu mercur natural, se poate considera că au fost implicați chiar și izotopi de mercur; în consecință numai stările proprii $|61^1; m = 0\rangle$ și $|63\text{P}^1; m = 0, \pm 1\rangle$ (vezi Fig. 9) trebuie luate în considerare în hamiltonianul reprezentând atomul în câmpul magnetic static H . Când frecvența câmpului radio ω este aproape de frecvența atomilor de precesiune Larmor în câmpul magnetic H , câmpul magnetic de radiofrecvență H_r apare ca o perturbare puternică dependentă de timp, ceea ce face ca starea atomilor să pară în orice moment o suprapunere a patru stări proprii de energie. Mișcarea unui astfel de sistem perturbat este apoi descrisă de ecuația Schrödinger.

În noua stare a sistemului atomic, care apare ca o suprapunere de stări, fazele relative ale amplitudinilor de probabilitate sunt relative la faza câmpului de radiofrecvență. Aceste faze relative determină faza de modulare a luminii fluorescente. Figura 9 prezintă procesul fizic care are loc atunci când lumina excitantă este polarizată, astfel încât doar tranziția $|61^{\wedge}; m = 0 \rangle \rightarrow |63/^{*!}; m = 0 \rangle$ este posibil.

Faptul că modulația a fost detectată la o frecvență în jur de 10 MHz - cu câteva ordine de mărime mai mică decât lățimea liniei spectrale a fluor-

2G

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Fig. 8. – Configurare experimentală a rezonanței magneto-optice duble pentru a înregistra modulația luminii fluorescente [66].

BH – Bobine pentru producerea câmpului magnetic static H; HF – circuitul de radiofrecvență pentru producerea câmpului magnetic (ω_0); P_p P, – polaroid; L – lampă cu descărcare în vapori de mercur; C – rezonanță celi; PM – fotomultiplicator.

Fig. 9. – Modularea luminii fluorescente HgI λ 2537 Å.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

27

lumina escentă (care este de aproximativ 1000 MHz) - susține afirmația că există o corelație între radiațiile de diferite frecvențe care compun lumina de la fiecare atom.

Ca și într-un spectru continuu, modularea radiației are loc numai dacă componentele sunt corelate; De altfel, radiația observată implică o corelație între orice componentă spectrală arbitrară și celelalte componente separate de aceasta prin frecvențele de modulație. O astfel de corelație nu poate exista între radiațiile de la diferiți "atomi, deoarece, în vaporii de joasă presiune, atomii emit independent. În consecință, corelația ar trebui căutată în cadrul radiațiilor provenite de la orice atom individual; adică pentru orice atom probabilitatea de a emisia de lumină într-o anumită direcție poate depinde de timp. Este o simplificare excesivă a descrie fluorescența prin rezonanță ca excitația unui atom de la o stare staționară la alta din care se întoarce ulterior.

Rezultatele prezentate în [64] nu pot fi explicate prin descrierea de mai sus, deoarece iradierea atomilor cu radiație de rezonanță este, de asemenea, o perturbare dependentă de timp; sub influența sa, un atom nu se află în niciuna dintre cele două state stabile care se exclud reciproc, ci într-o suprapunere a acestor state. Perturbațiile optice și de radiofrecvență sunt tratate diferit deoarece timpul de coerență este mult mai scurt decât durată medie de viață a stărilor excitate, în timp ce cel al câmpului de radiofrecvență este mult mai lung. Spectrul câmpului excitant este cel al unei linii spectrale lărgite fie prin

efect Doppler, fie prin presiune, având o jumătate de lăţime de 1000 MHz, ceea ce înseamnă un timp de coerenţă $\tau_{dc} \sim 10^{-10}$ s. Durata medie de viaţă a stării excitate este de aproximativ $\tau \sim 10^{-7}$ s. În consecinţă, într-o funcţie de undă atomică, continuitatea de fază datorată iradierii se pierde rapid, iar excitaţia optică poate fi considerată, într-o bună aproximare, ca instantanee. Un fascicul de radiaţie staţionar de la o sursă de lumină obişnuită induce excitaţii necorelate la o rată uniformă. Dar, timpul de coerenţă al câmpului de radiofrecvenţă durează atâta timp cât întregul experiment, deoarece câmpul este generat de un oscilator cu undă continuă. Faza acestui câmp este o funcţie definită a timpului şi intră în calcul atunci când dependenţa de timp a luminii fluorescente este în studiu.

Sistemul investigat [66] a fost identic cu cel folosit de Brossel şi Bitter în experimentul lor de dublă rezonanţă [68]. Series şi colegii săi au sugerat că ar putea avea loc o modulare a luminii fluorescente. Brossel şi colab. [69] - [71] a observat o îngustare a liniei de rezonanţă dublă pe măsură ce densitatea vaporilor de împrăştiere creştea. Acest efect a fost interpretat ca împrăştiere coerentă, o formă de împrăştiere multiplă a radiaţiei de rezonanţă în care informaţia de fază este transmisă de la un atom la altul prin intermediul câmpului luminos. S-a sugerat [64] - [66] că ar trebui să fie posibil să se găsească informaţii de fază nu numai în fenomenele secundare, ci chiar şi în lumina fluorescentă.

În experimentele [64], [66], lumina fluorescentă emisă a fost studiată în diferite direcţii în raport cu câmpul magnetic static H_0 (Fig. 8). Configuraţia $\theta = 0^\circ, 55^\circ$ şi 90° are o importanţă deosebită. Starea de polarizare liniară a fasciculelor care cad pe vaporii de mercur şi pe detector, respectiv, este specificată de unghiurile ϕ şi ψ pe care le fac vectorii electrici cu planurile xOz şi yOz .

28

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENŢĂ

Frecvenţa aleasă pentru câmpul magnetic oscilator a fost considerabil mai mare decât lăţimea naturală a nivelurilor de energie (~ 1 MHz), dar nu atât de mare încât să îngreuneze modulaţia (limita superioară a fost impusă de răspunsul fotomultiplicatorului). În majoritatea experimentelor, frecvenţa radio a fost constantă, iar gradul de modulaţie a fost reprezentat în funcţie de câmpul magnetic continuu H_0 . S-a stabilit astfel că efectele de rezonanţă sunt centrate nu numai pe valorile câmpului $H_0 = \omega_0/\gamma$ ci şi pe valorile $0, 1/2 H_0, 3/2 H_0$ şi $2 H_0$. Amenzile de rezonanţă în acest caz nu mai sunt lorentziane.

Experimentul lui Series et al. este un experiment magneto-optic cu dublă rezonanţă pentru a afla dacă intensitatea I a luminii fluorescente are componente modulate la frecvenţa ω a câmpului magnetic de radiofrecvenţă H_x , sau la armoniile frecvenţei fundamentale a acestui câmp. Experimentele arată că în unele condiţii de excitaţie şi detecţie, lumina fluorescentă prezintă componente modulate la frecvenţa fundamentală a câmpului magnetic de radiofrecvenţă şi la armoniile acestei frecvenţe. Amplitudinile de modulaţie se schimbă brusc la trecerea prin rezonanţă ($\omega = \omega_0$) şi astfel pot fi utilizate pentru a detecta momentul precis al rezonanţei.

Fig. 10. – Modularea luminii fluorescente Hgl λ 2537 Å în urma excitației pulsate.

Din considerente teoretice [65], rezultă că dacă fluorescența de rezonanță este emisă sub formă de puise luminoase de durată scurtă în comparație cu perioada de precesiune Larmor, atunci modulația va fi evidentă. Folosind linia de intercombinație a mercurului, Dodd, Kaul și Warrington [72] (și Alexandrov [73] folosind tranziția similară a cadmiului) au subliniat că, într-un câmp magnetic, lumina fluorescentă a vaporilor care a fost excitată de impulsuri scurte de rezonanță radiația arată o modulație care se atenuează exponențial la frecvența Larmor. Analogul electric al acestor experimente a fost raportat recent [74]. Rezultatele lui Dodd et al. sunt prezentate în Fig. 10.

Este evident că precesia la frecvența Larmor a oscilatoarelor unice permite un experiment de rezonanță. Presupunând că lumina de excitație este modulată, este clar că și lumina fluorescentă este modulată; amplitudinea de modulație depinde de faptul dacă frecvența de modulație este sau nu în rezonanță cu precesia Larmor. Experimente de acest tip au fost efectuate de Alexandrov [75], Corney and Series [76] și Skalinski [77]. Au obținut amenzi de rezonanță cu un Lorentzian

PRINCIPII FUNDAMENTALE ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

29

forni. În aceste experimente, efectele de modulare au fost observate atunci când excitația a fost realizată fie prin lumină pulsată, fie prin lumină modulată.

Revenind la clasic! experiment de rezonanță magneto-optică dublă, în care atomii sunt excitați de un fascicul de lumină de intensitate constantă, oscilatorii sunt excitați aleatoriu, dar precesia lor este acum forțată prin aplicarea unui câmp magnetic suplimentar care se rotește într-un plan perpendicular pe câmpul static H_0 (Fig. 8). Dacă, la excitație, polarizatorul este orientat paralel cu H_0 , oscilatorii (electronii) sunt la început neafecțați de H_1 și complet controlați de H_0 . Oscilatorii preiau o mișcare plană de roze, desenând astfel un disc; discul precesează apoi, îndreptat prin H_1 , în jurul unui diametru paralel cu H_0 . Fazele aleatorii ale excitației sunt limitate la mișcarea de formare a discului, în timp ce discul se rotește în fază cu H_1 . Astfel, radiația fluorescentă va apărea printr-un analizor liniar ca fiind 100% modulată la dublul frecvenței de rotație a discului [78].

Fig. 11. – Amplitudinea modulației într-un experiment de dublă rezonanță [66]

A. Interferență între σ^+ și σ^- (13 MHz); b Interferența între σ^+ și r. (6,5 MHz).

Într-un cadru mecanic cuantic (Fig. 9), lumina polarizată π excită atomii la subnivelul $m = 0$ al stării excitate 6^3P^0 – Hgl, iar câmpul magnetic de radiofrecvență H_1 induce tranziții de la $|m = 0\rangle$ până la $|m = \pm 1\rangle$. Fiecare atom este acum într-o stare de suprapunere $|m = 0, \pm 1\rangle$, iar lumina emisă de-a lungul direcției H_1 este un amestec

coerent de $c4^*$ și componente. Un analizor circular va selecta vectorul comun acestora și bătăile observate vor arăta interferența.

Figura 1 la prezintă o curbă de rezonanță așa cum este obținută de Taylor și colab., [66] lucrând cu HgI/. 2537 Å linie. Valoarea câmpului magnetic H_0 la rezonanță este de aproximativ 6,5 G și frecvența de modulație este de 13 MHz. Tehnicile au permis lucrul la o frecvență de modulație scăzută și cu un detector sensibil la fază. Astfel, Fig. 1a arată de fapt derivata curbei de rezonanță. Acolo unde configurația experimentală detectează interferența dintre radiațiile (π) și (π) , curbele de rezonanță capătă forma neobișnuită prezentată în Fig. 116.

Un rezumat al rezultatelor teoretice referitoare la bătăi luminoase este prezentat în apendicele II.

30

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

2.1.2. Realizarea diferențelor populației între nivelurile atomice excitate de bombardamentul cu electroni

21.2.1. Excitarea electronică a atomilor limitați la un celi închis

Cu un număr mic de stări excitate, excitația optică permite excitarea selectivă, cu o probabilitate de tranziție suficient de mare. În consecință, studiul stărilor excitate de rezonanță optică este limitat la niveluri de rezonanță și la unele niveluri atomice excitate în trepte [62].

Dar metoda Franck și Hertz de excitare prin ciocnire cu electroni [79] poate da un număr mare de niveluri de excitație observabile (în principiu toate nivelurile). Procesul fizic de bază utilizat pentru a realiza diferențele populației între nivelurile atomice prin excitația electronilor este cunoscut din experimentul lui Skinner și Appleyard [80] *. Acest experiment a arătat că, dacă un vapor atomic este excitat de electroni mono-energetici lenți, în unele cazuri atomii excitați emit radiații parțial polarizate. Electronii monoenergetici au viteze paralele între ei și paralele cu câmpul magnetic continuu H_0 (când se aplică un astfel de câmp) iar înregistrările se fac la unghiuri drepte față de fasciculul excitant. Deoarece lumina emisă de atomii excitați de electroni este parțial polarizată, se pare că după excitarea electronilor diferitele subniveluri ale stării excitate sunt populate diferit.

Metoda excitării atomilor prin ciocniri de electroni a fost folosită pentru prima dată pentru înregistrarea unei rezonanțe de radiofrecvență de către Lamb și Retherford [9], [20] în studiul tranzițiilor dipolului electric corespunzătoare intervalelor de structură fină ale atomului HI și ale ionului. El 11. În 1949, Brossel și Kastler [22] au văzut că polarizarea observată de Skinner și Appleyard se datora unei inegalități a populației în sub-nivelurile Zeeman ale statelor excitate și că această inegalitate ar putea oferi o bază pentru sistemul optic. detectarea rezonanțelor magnetice.

Folosind această metodă pentru prima dată, Dehmelt [81] a obținut rezonanțe Zeeman ale nivelului metastabil $63P_2$ – Hgl; el a excitat această pârgie prin ciocniri de electroni și apoi a măsurat intensitatea de absorbție a liniei Hgl λ 5461 Å. Metoda de excitare a electronilor a fost dezvoltată rapid în laboratoarele de fizică ale Ecole Normale Supérieure din Paris, de către Brossel și Pébay-Peyroula [35], Descoubes [82], Archambault [83], Priou [84], Décomps [85], May [86], Barrai [87] și alții, care au studiat atomii de Hg, Na, Cs, He, Zn și Cd. În cazul lui $I = 0$ au fost evaluate structurile hiperfine. Aceeași metodă le-a permis să ionizeze atomi inițial neutri prin ciocniri de electroni și, simultan, să excite ionii rezultați și să înregistreze stările lor excitate [88], [89].

Primul experiment realizat de Pébay-Peyroula, Brossel și Kastler [90] merită descris pentru a sublinia metoda excitației electronilor.

Configurația lor experimentală este prezentată în Fig. 12. Vaporii saturați ai elementului studiat (în acest caz Hgl) au fost închiși într-un celi evacuat (C). Vaporii saturați au fost apoi bombardati cu electroni. Celi de rezonanță a fost similar cu un tub de electroni cu trei electrozi (Fig. 13).

* Experimentul lui Skinner și Appleyard și interpretarea teoretică a rezultatelor lor sunt prezentate în Anexa III.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

31

Fig. 12. – Experimental aranjament pentru rezonanța magnetică folosind excitația electronică pentru alinierea nivelurilor atomice de excitație [82], [90].

– câmp magnetic de antrenare; H, câmp magnetic de radiofrecvență; II, Σ – polaroide; F_1 , F_2 – fotomultiplicatoare; C – rezonanță celi; G – galvanometru (sau alt dispozitiv de detectare).

P

Fig. 14. – Diagrama Sistemului de detecție utilizat pentru investigarea nivelurilor atomice excitate prin metode optice de spectroscopie de radiofrecvență.

Fig. 13. – Diagrama tubului electronic utilizat pentru excitarea electronică a nivelurilor atomice excitate.

Acest celi include catodul K (incalzit indirect pentru a-l face echipotential), grila G care accelerează electronii (la o tensiune între 30 și 60 V) și placa colectoare de electroni P (stabilită la potențialul grilei G). Electronii se ciocnesc cu atomii elementului investigat în spațiul echipotențial dintre grila G și placa P. În cazul mercurului, celi este încălzit pentru a obține o presiune a vaporilor de ordinul 10^{-2} la 10^{-3} mm Hg.

32

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

La unghi drept față de fasciculul de electroni (Fig. 12), doi fotomultiplicatori (F_x și F_2) au înregistrat linia emisă. În fața unuia dintre ele, un polarizator (Π) a selectat componentele luminii paralele cu H_0 , în timp ce în fața celuilalt fotomultiplicator un polarizator ($\wedge\Sigma$) a selectat componentele 3σ perpendiculare pe direcția H_0 (Oz). Cele două ieșiri fotomultiplicatoare au fost montate în opoziție printr-o punte de rezistență la care era conectat un galvanometru (Fig. 14). Puntea a fost echilibrată astfel încât galvanometrul G să înregistreze un curent numai dacă raportul dintre curenții anodici de la fotomultiplicatori se schimba. Orice depolarizare prin rezonanță, datorită câmpului generat de circuitul de radiofrecvență, a produs o modificare a raportului $3\pi/3\sigma$ și a dat un semnal care a fost înregistrat de galvanometrul G .

Rezonanțe Zeeman au fost observate printr-o variație lentă a câmpului F_0 . O modificare considerabilă a semnalului a avut loc la punctul de rezonanță $\omega = -\gamma F_0$.

Rezultatele experimentale au arătat că prin bombardarea cu electroni în condițiile de mai sus, tranzițiile $|\Delta m| = 1$ și mai ales $\Delta m = 0$ sunt cele mai îmbunătățite în timp ce tranzițiile $|\Delta m| > 1$ este puțin probabil. Nivelul excitat (2) conține $2F_2 + 1$ sub-niveluri Zeeman populate de excitația electronică a atomilor de la nivelul (1), care conține $2F_1 + 1$ sub-niveluri. Dacă se investighează acest lucru, apar următoarele două cazuri: $F_2 < F_1 + 1$ și $F_2 > F_1 + 1$.

a) Cazul $F_2 < F_1 + 1$ (Fig. 15 a, b și c) Presupunând că subnivelurile $2F_1 + 1$ sunt populate egal, tranzițiile $\Delta m = 0$ și $\Delta m = \pm 1$ populează $2F_2 + 1$ subniveluri ale nivelului superior (2); inegalitățile în populație vor rezulta doar din diferențele dintre probabilitățile de tranziție și acestea vor fi în general foarte slabe.

b) Cazul $F_2 > F_1 + 1$ (Fig. 16). Subnivelurile extreme ale nivelului (2) vor fi slab populate; în acest caz, s-ar putea obține o linie parțial polarizată. Această abordare aproximativă oferă concluzii care în majoritatea cazurilor sunt în acord calitativ cu experimentul. În cazul unei excitații în trepte (de probabilitate foarte mică) și al unei alimentări a nivelului superior printr-un proces în cascadă, nu este posibilă raționamentul calitativ.

Din cele de mai sus rezultă că nivelurile excitate investigabile prin această metodă trebuie să aibă un număr cuantic F_2 (sau J_2) foarte diferit de cel al nivelului inițial F_1 (sau J_1). De asemenea, pentru a obține o dezordine puternică a atomilor cu un număr de radiofrecvență prea mare, durata medie de viață τ a nivelului studiat (2) ar trebui să fie destul de lungă pentru ca puterea de radiofrecvență necesară să fie absorbită. Câmpul de radiofrecvență H_{lf} corespunzător nivelurilor excitate cu o durată de viață medie $\tau < 10^{-7}s$, duce la numeroase dificultăți experimentale. Figura 17 prezintă curbele de rezonanță pentru nivelul $63F_3 - H_{gl}$ în cazul izotopilor pare. Din nou există curbe de tip Majorana-Brossel, ca acelea Brossel și Bitter obținute cu excitație optică. În primul experiment cu dublă rezonanță magneto-optică [68] Au apărut și unele efecte false, cum ar fi rezonanța de tip ciclotron, dar au putut fi eliminate.

Întrebarea finală este: cum putem explica producerea unei populații inegale între nivelurile Zeeman prin ciocniri de electroni? O teorie amănunțită și riguroasă a procesului a fost dezvoltată de Seaton [91]. O explicație elementară este posibilă dacă se neglijează spinurile electronilor [45]. Astfel, momentul unghiular total (din electron plus atom) este conservat în timpul coliziunii. Se ia drept cuantizare

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPIC

33

direcția Oz, a mișcării electronilor, care coincide cu direcția unui câmp magnetic real sau fictiv. Dacă ciocnirea are loc la pragul de excitație, adică dacă energia cinetică a electronului este suficientă pentru a excita atomii, viteza electronilor după ciocnire dispare și momentul lor unghiular este, de asemenea, zero. În acest caz, electronul nu își poate transfera momentul unghiular atomului cu care s-a ciocnit și tranziția de excitație trebuie să se supună selecției

Fig. 15. – Schema Heisenberg pentru explicarea alinierii nivelului atomic prin bombardamentul electronic.

Fig. 16. – Alinierea nivelurilor atomice excitate prin bombardament cu electroni.

regula $\Delta m = 0$. Deoarece se folosesc întotdeauna electroni a căror energie cinetică este mult mai mare decât cea reținută de atom, randamentul eficienței excitației este de fapt mai bun. Experimentul arată că polarizarea radiației emise este maximă pentru o energie cu câțiva electronvolți peste pragul de excitație. În aceste condiții, tranzițiile sunt mai puțin probabile cu cât variația Δm este mai mare.

Distribuția populațiilor de sub-niveluri Zeeman pentru un nivel dat cu $J = 3$ dacă se pleacă de la o stare fundamentală $J = 0$ excitată de bombardamentul electronic este prezentată în Fig. 18. Rețineți că populația scade de la centru ($m = 0$) la granițe ($m = \pm 3$), în timp ce diferențele de populație între nivelurile adiacente, la care rezonanța magnetică corespunzătoare sunt proporționale, cresc de la centru la granițe. Experimentele arată, de asemenea, că rezonanța unui $J = 1$

34

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

(de exemplu, 63P1HgI) sunt observate doar rar dacă se pornește de la nivelul solului. Cele mai intense rezonanțe magnetice au fost obținute de la nivelurile $J = 4$, pornind de la un nivel de sol $J = 0$. Din aceasta vedem că excitarea electronilor nu dă o orientare, ci mai degrabă o aliniere a atomilor în stările excitate.

Fig. 17. – Rezonanța magnetică Unes obținută într-un studiu al nivelurilor atomice de mercur excitate de bombardamentul electronic [35].

0

Fig. 18. – Alinierea nivelurilor atomice excitate de bombardamentul cu electroni.

2.1.2.2. Excitarea electronică a atomilor dintr-un fascicul

Rezonanța magnetică a nivelurilor atomice excitate este de asemenea studiată prin bombardarea unui fascicul atomic cu electroni [90]. Bombardarea cu electroni a vaporilor într-un celi închis nu poate fi folosit pentru a studia proprietățile nivelului atomic ale oricărui element, deoarece interacțiunile care afectează cantitățile măsurate pot să nu fie întotdeauna reduse la minimum. Bombardarea cu electroni a atomilor dintr-un fascicul se face astfel încât practic nicio interacțiune să perturbe experimentul.

În 1960, Geneux și Wanders-Wincenz [92] au folosit rezonanța magnetică pentru a studia nivelurile atomice și ionice ale Cd și Zn. Au bombardat un fascicul de atomi cu electroni. Aceasta a fost prima lucrare în care a fost observată rezonanța magnetică a nivelurilor excitate metastabile de ioni liberi. Structura experimentală (Fig. 19) a constat din următoarele:

- un tun cu electroni (//), proiectat de Ramsay [93]. Fasciculul atomic trece printr-un canal de ieșire definit printr-o succesiune de deschideri circulare ale diafragmei cu diametrul de 4 până la 7 mm;
- o unitate de pompare formată dintr-o pompă de prevacuum și o pompă de difuzie a uleiului. Nivelul de vid a fost între 10^{-5} până la 10^{-6} mm Hg;

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

35

- două perechi de bobine Helmholtz. Una dintre ele generează un câmp magnetic orizontal, paralel cu componenta orizontală a câmpului Pământului; celălalt produce un câmp magnetic vertical pentru a compensa componenta verticală a câmpului magnetic al Pământului;
- un sistem de detecție folosind două fotomultiplicatoare RCA 1P21 și optica necesară (lentila, polarizatoare, filtre). Detectarea s-a făcut normal, perpendicular pe direcția fasciculului de electroni (paralel cu câmpul magnetic continuu H_0). Cele două pofaroide aveau axe paralele, perpendiculare pe câmpul magnetic H_0 ;
- un oscilator cu cuarț ($f = 3,010$ MHz; $P = 3$ W) care alimentează o pereche de bobine plasate pe tunul de electroni și generează câmpul de înaltă frecvență la punctul de detecție.

Detecție

Fig. 19. – Dispunerea experimentală pentru bombardarea cu electroni a atomilor într-un fascicul atomic [92].

A – excitație optică (sursă și canal); B ■ – fumacea ; C – atunci fără cuplu (1, 2, 3); D – fante; E – punct de observare; F– 5 șaibe și discuri plane; G – pompe de vid; H – sursă de electroni excitanți.

Mărimile măsurate au fost curentul de magnetizare din bobinele Helmholtz și deviațiile galvanometrului care au fost proporționale cu variația de polarizare a luminii reemise. Curbele de rezonanță au fost obținute fie printr-o măsurătoare punct cu punct, fie prin intermediul unui potențiomtru de înregistrare. În loc de bombardarea cu electroni a atomilor într-un fascicul atomic, se pot excita atomii cu lumină [92].

Dintre cele două metode cu dublă rezonanță – excitația de electroni a atomilor în vapori și în fascicule atomice – tehnicile fasciculului atomic par preferabile acolo unde trebuie făcute ajustări și modificări frecvente. Un celi cu rezonanță de vapori necesită un dispozitiv gata reglat. Tehnicile cu fascicul atomic par cele mai bune pentru investigarea acelor elemente cu o tensiune scăzută a vaporilor, deoarece în tehnica cu celule închise este nevoie de un cuptor cu temperatură înaltă. Dar un dezavantaj al tehnicii fasciculului atomic este densitatea scăzută a atomilor, ceea ce duce la o intensitate scăzută a luminii emise și, de asemenea, la perturbări semnificative de la gazele reziduale. Un alt dezavantaj este o scădere continuă a semnalului luminos din cauza scăderii debitului sau chiar a unei reevaporări a atomilor condensați pe părțile reci ale dispozitivului; aceasta variază continuu tensiunea vaporilor din interiorul celilor. Tehnicile vaporilor atomici (tehnicile celi) sunt mai convenabile pentru studiul nivelurilor atomice excitate mai ridicate. Atunci când coliziunile cu pereții celi devin importante (ca în cazul nivelurilor solului sau al nivelurilor excitate cu durată lungă de viață), tehnica fasciculului atomic este preferabilă celei atomice.

36

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

unul de vapori. Când este disponibilă doar o mică probă, ca în cazul izotopilor îmbogățiți, bombardarea cu electroni a vaporilor atomici este evident superior.

În sfârșit, trebuie menționat că bătăile ușoare detectate de Series și colab. pentru atomi excitați optic s-au observat și pentru atomi excitați de bombardamentul electronic și supuși rezonanței magnetice [94]. În cazul excitației prin bombardament cu electroni, atunci când are loc un proces în cascadă, se pot observa modulații la un nivel excitat dat în raport cu un nivel excitat superior [95] care îl alimentează pe primul. Numai, modulațiile relativ la diferite niveluri apar pentru diferite câmpuri magnetice.

2.1.3. Metode de detectare a orientării sau alinierii atomilor în stările excitate

Spectroscopia optică depinde de dezintegrarea spontană a stărilor excitate, în timp ce spectroscopia de radiofrecvență implică tranziții stimulate.

Pentru a detecta tranzițiile între două state necesită o diferență de populație între ele și am descris mai sus cum să obținem o astfel de diferență. Dacă există o diferență de populație între două sub-niveluri, ne auto. observați rezonanța magnetică în următoarele condiții:

– câmpul de radiofrecvență trebuie să fie suficient de intens pentru ca tranzițiile să fie induse înainte ca atomii să revină la starea joasă. Aceasta înseamnă că elementele matricei ale lui p & (în cazul tranzițiilor dipolului electric) sau ale μH (în cazul tranzițiilor dipolului magnetic) între două perechi de stări să fie de ordinul de mărime $ah \tau^{-1}$, unde p este momentul dipolului electric, μ momentul dipolului magnetic, τ durata medie de viață a stării inițiale și S și H intensitățile câmpului electric și respectiv magnetic. Raportul tranzițiilor dipolului electric și magnetic este

p & μH

$ea_0 \quad 2$

$-^\circ- = \quad 300.$

$eh \quad \alpha$

$2mc$

$(2,6)$

unde a_0 este raza Bohr și a constanta de structură fină;

– pentru ca centrul liniei de rezonanță să fie evidențiat

=

v_0

cu precizie -----" =

este necesar ca $\omega > \omega_0$ – . Aceasta înseamnă τ_1 magnetic de radiofrecvență câmpuri de frecvență mai mare pentru durata de viață medie mai scurtă τ a statelor excitate.

Există două metode principale de detectare a tranzițiilor stimulate prin intermediul câmpurilor magnetice de radiofrecvență:

– măsurători ale radiației. Întrucât rezonanța de radiofrecvență este o interacțiune între undele electromagnetice și materie, implicând schimb de energie, proprietățile undei (sau ale circuitului oscilator) sunt modificate. Aceste detecție

PRINCİPII OG METODE DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

metodele sunt utilizate în tehnicile radio-electronice ale spectroscopiei de radiofrecvență (rezonanța magnetică nucleară [15], [16], rezonanța spinului electronic [14] etc.);

– au fost efectuate măsurători privind alterarea materiei sub rezonanță magnetică. Datorită tranzițiilor de radio-frecvență între sub-nivelurile Zeeman ale unui nivel excitat, se modifică aplicația în tranzițiile care apar atunci când nivelul excitat scade. Vom descrie numai metodele de detectare care folosesc a doua clasă de efecte. Ele detectează radiațiile optice sau de unde scurte emise în timpul dezintegrării (relaxării) starea excitată. Aceasta pare a fi o tehnică foarte sensibilă, deoarece tranzițiile de radio-frecvență sunt expuse prin tranziții optice.

2.1.3.1. Detectarea prin modificări ale intensității sau polarizării radiației optice reemise

Radiația optică care este afectată este o tranziție electrică dipolo. Elementele matricei dipol electrice care corespund tranzițiilor dintre stările excitate și stările fundamentale sunt modificate printr-o tranziție de radiofrecvență între subnivelurile magnetice ale stărilor excitate. Tranzițiile dipolului magnetic sunt reprezentate de modificări ale polarizării luminii reemise. Așadar, informații despre stările excitate când au loc tranzițiile dipolului magnetic între subnivelurile lor pot fi obținute atât din intensitatea schimbătoare a radiației optice reemisă de starea excitată, cât și din schimbarea polarizării aceleiași radiații.

Fig. 20. – Sistem de detecție utilizat într-un experiment de rezonanță magneto-optică pentru studiul nivelului 73Si – Hgl.

RS – Redresor de tensiune stabilizat pentru alimentarea fotomultiplicatoarelor (stabilitatea tensiunii 2×10^{-4} %) – fu ft – fotomultiplicatoare ; \$'R. – stabilizator de curent alternativ pentru alimentarea filamentelor de baterie a tubului ale amplificatorului de curent continuu» At; At – amplificator diferit de. (prag de răspuns: 10-11 A/ marcaj de scară, deriva pe perioadă lungă: 5×10^{-4} A/oră);

A, – instrument.

într-un experiment de rezonanță magneto-optică dublă, radiația de rezonanță optică necesară pentru a crea o asimetrie a populației în sub-nivelurile magnetice $|m\rangle$ al stării excitate poate fi folosit și pentru a detecta această asimetrie, deoarece intensitatea și starea de polarizare a luminii de rezonanță optică depind de populația diferitelor subniveluri $|m\rangle$.

Sistemul de detecție optică este similar cu cel folosit de Brossel [60], [68] Două fotomultiplicatoare primesc lumina reemisă normal în câmpul magnetic //„;

unul dintre ele primește doar lumina σ -polarizată, 3σ , în timp ce celălalt primește lumina π -polarizată, 3π , transmisă de polarizatoarele plasate peste direcția fasciculelor. Ieșirile celor două fotomultiplicatoare sunt alimentate în opoziție cu o punte de rezistență. Semnalul rezultat este apoi proporțional cu -3π unde 3π ,

iar 3σ sunt valorile curenților pentru care puntea a fost echilibrată. Galvanometrul folosit are o sensibilitate mare și o perioadă lungă (aproximativ 10 până la 15 s) pentru a detecta semnalele slabe și pentru a elimina zgomotul de scurtă perioadă. Un potențiomtru de registru poate fi utilizat pentru a trasa curbele de rezonanță magnetică într-o baleiaj continuă. Sistemul de detectare a fost îmbunătățit [69] pentru semnalele de rezonanță slabă prin trecerea semnalelor de ieșire de la cele două fotomultiplicatoare printr-un amplificator diferențial de curent continuu (Fig. 20).

2.13.2. Detectare folosind modificări ale radiației optice

a) Măsurarea dispersiei optice. Rezonanța magnetică a unui nivel atomic excitat determină o anumită distribuție a luminii reemisă de acest nivel și, în consecință, o modificare a indicelui de refracție al vaporilor care împrășteie lumina. Radiația optică este dispersată prin interferență între fasciculul original și lumina emisă în față. Efectul este considerabil în jurul liniei de rezonanță. Nimeni nu a raportat încă rezonanțe ale stărilor atomice excitate folosind această metodă.

b) Măsurarea efectului Faraday. Utilizarea efectului Faraday paramagnetic [97] în apropierea unei linii de absorbție a fost sugerată pentru prima dată de Kastler și Opechowski [98], [99]; Daniels și colab. [100] l-a folosit mai întâi pentru a detecta optic rezonanța magnetică. Gozzini [101] a sugerat aplicarea acestei metode la studiul atomilor orientați optic în starea fundamentală. Mai recent, Manuel și Cohen-Tannoudji [102] au arătat că, observând efectul Faraday perpendicular pe câmpul magnetic (nu paralel, ca în [98] – [101], semnalele modulate la frecvența Larmor pot fi obținute în starea fundamentală. Acest lucru pare convenabil pentru studiul relaxării termice. Dar încă nu s-au făcut măsurători cu această metodă.

c) Măsurători ale amplitudinii modulației la frecvența radio a radiației optice.

Această formă de măsurare a fost deja descrisă. atât în cazul excitației optice a nivelurilor atomice excitate cât și în cazul excitației lor electronice.

2.1.33. Detectarea prin alte efecte secundare

În experimentele cu fascicule atomice, tranzițiile de radiofrecvență sunt relevate de modificările numărului de atomi care ajung la detector; semnalul său de ieșire este astfel proporțional cu numărul de atomi care îl lovesc. Această metodă de înregistrare a semnalelor de rezonanță magnetică se numește metoda de detectare cinetică.

Pentru studiul stărilor excitate au fost utilizate două tipuri de detectoare: în experimentul lui Lamb [9], care a investigat nivelul $n =$

2 al H, detectorul consta dintr-un filament fiat de wolfram care emite electroni atunci când este lovit de atomii de H metastabili; în experimentele lui Rabi [103], [104], care au folosit excitația optică de către fascicule atomice,

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

39

au fost observate rezonanțe ale stărilor optic excitate ale atomilor alcalini; detectorul consta dintr-un filament de tungsten îmbogățit care producea ioni după ce atomii alcalini s-au ciocnit cu electronii. Astfel, această detecție se realizează prin intermediul unui câmp magnetic neomogen Stern-Gerlach care selectează atomii care au fost supuși tranzițiilor Zeeman în starea excitată optic. Tranzițiile Zeeman în starea excitată modifică distribuția atomilor pe sub-nivelurile lor Zeeman atunci când revin la starea fundamentală.

Rezultatele obținute de Rabi și colegii săi în cazul Rb, Na și Cs sunt în concordanță cu cele obținute prin alte metode optice de spectroscopie de radiofrecvență (vezi Tabelul 2). ,

2.2. Principiile metodelor de pompare optică

Într-o lucrare publicată în 1950 în Journal de Physique [23] și într-un raport prezentat în același an la congresul de spectroscopie de radiofrecvență de la Amsterdam, A. Kastler a arătat că metodele optice de rezonanță magnetică pot fi extinse la studiu. a statelor de bază atomice prin pompare optică. Această metodă, sugerată pentru prima dată de Kastler, folosește lumina polarizată circular pentru a excita rezonanța optică a atomilor. Pot fi astfel generate diferențe importante de populație între stările cuantice de orientare spațială a atomilor. Crearea diferențelor de populație între subnivelurile stării fundamentale atomice are ca rezultat fie orientarea, fie alinierea momentelor lor magnetice.

Este bine cunoscut faptul că un sistem de atomi poate exista în diferite stări sau niveluri cuantice care diferă prin energia lor și prin momentele magnetice ale configurației lor electronice. Dacă supunem atomii unui câmp magnetic extern H_0 , momentele lor magnetice au o orientare spațială diferită față de acest câmp. Aceste orientări corespund unor sub-niveluri Zeeman distincte. De exemplu, în cazul în care un ansamblu de atomi dintr-un gaz a atins o stare de echilibru cu pereții celulelor de absorbție și cu mediul extern, distribuția atomilor pe diferite niveluri urmează legea Boltzman:

$$N_i = N \frac{e^{-\epsilon_i / kT}}{\sum_j e^{-\epsilon_j / kT}},$$

cele mai joase niveluri din scara energetică fiind cele mai populate.

Pentru a popula nivelurile excitate de atomi pot fi utilizate următoarele metode:

- ridicarea temperaturii;

- descărcare electrică (electronii de mare viteză și ionii de descărcare excită atomii prin ciocniri);
- bombardament cu electroni dirijat;
- excitație optică cu un fascicul de lumină care poate fi absorbit de atomi. Prin excitație optică (Fig. 21) tranzițiile de absorbție aduc atomii

de la starea fundamentală (E_0) până la un nivel superior excitat (E_2) unde stau pentru o perioadă foarte scurtă de timp.

metoda lui Rabi [104]

Element	ILNivel în studiu	Q X IO-24 cm ²	Nivel în studiu
Na23	1 2	+0,11 ±0,013	2 3 ^A 2 5p2P 3, 4, 5 d2D
K89	3 2	+0,07 ±0,024	p2P 5paP
Rbes	5 25p2P	+0,27 ±0,026	p2PL 2

masa 2

Metoda de rezonanță magneto-optică dublă Ref.

Constante de cuplare MHz Qxl0~24 cm²

a	b			
+ 3	=19,5 ±0,6	2,4 ±1,4	+0,10 ±0,06	[294]
A3	=19,06 ±0,36	2,58 ±0,3	+0,100 ±0,011	[500]
La	=94,45 ±0,50			[500]
A3	=19,0±0,5	2,3 ±0,3		[418]
	0,13 ±0,04			[501]
				[502]
Ar	=28,85 ±0,3	2,8 ±0,8		[503]
A3	=1,97±0,1	1,7±0,3	+0,11±0,02	[504]
Я1	=9,3 ±0,5 T			[206]
A3	=25,3 ±0,2 *2"	24,4 ±1,3		[104]
Al	=120,7±1,0			
A3	= 8,16±0,06	8,40 ±0,4	+0,29±0,02	[297]
T				

Rb87 3 25p2P0,13±0,016p2P

Cs133 Zn*7 Hg199 $\frac{7}{2} \frac{5}{2}$ -0,0033 ±0,00397p2P

■4s 4p $\frac{3}{2}$

	1 2	6s 6p3 P1
Hg201	3 2	6s 6f3 6s 6p3 P _i 6s 6/3 F4
Hg197	1 2	6s 6p3 Pr

A3 =85,8±0,7 TA! =409±4 T A3 =27,63±0,1 T 11,8±0,6 4,06±0,20,14±0,01
[104] [297]

A3 = 16,60±0,01 -0,11±0,08-0,003±0,002[298]

La =100,2±0,25 T

A =632,3±0,15 B = -19,4±0,150,18±0,02[299]

A = 14910±420 [505]

A = 14733,5±15 [506]

$A = 1255 \pm 20$ [502]
 $A = -5437 \pm 15$ $B = -35,4 \pm 2,40,58 \pm 0,18$ [506]
 $A = 520 \pm 25$ $B = 0$ [502]
 $A = 15935 \pm 30$ [507]

42

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Depopularea nivelurilor excitate (EJ se face în două moduri: fie printr-o emisie de lumină care readuce atomii la nivelul inițial (EJ (în acest caz avem rezonanță optică), fie printr-o emisie de lumină care aduce atomii la un al treilea nivel (EJ, între (EJ și (EJ. Dacă procesele radiative și non-radiative care permit atomilor să revină la starea (EJ din starea (EJ sunt lente (adică starea (EJ are o durată de viață medie lungă τ), mulți atomi se pot acumula în stare (EJ.

Termenul de pompare optică denotă cele două procese succesive (EJ \rightarrow (EJ și (EJ \rightarrow (EJ. Când atomii sunt excitați optic continuu, distribuția în stare staționară a populațiilor poate deveni foarte diferită de cea de la echilibrul termic). cazul de pompare optică este așa-numita inversiune a populației ($N_r > VJ$). Aceasta apare atunci când incidentul Eght este suficient de intens, iar procesele de relaxare care aduc atomii de la (EJ la (EJ sunt lente. Astfel, există mult mai mulți atomi în starea (EJ decât în starea (EJ.

Fiecare dintre nivelurile (EJ, (E2) și (EJ, paramagnetic fie din punct de vedere electron sau nuclear, constă din mai multe sub-nivele care se disting prin orientarea spațială a momentelor unghiulare asociate. Dacă, de exemplu, fasciculul de lumină excitant este polarizat circular, fotonii își transferă unghiular Prin pompare optică atomii se acumulează prin urmare în

nivelurile atomice pentru a ilustra principiile de pompare optică.

impuls către atomi.

subnivelul lui (EJ unde axele magnetice ale atomilor au o orientare spațială definită. Rețineți că, în general, cu pomparea optică (EJ și (EJ pot fi sub-niveluri ale aceleiași stări cuantice. Astfel, un gaz pompat optic). mediu devine un mediu polarizat.

În prezent, pentru a pompa optic un element dat, atomii săi sunt excitați optic pe direcția câmpului magnetic extern H_0 , radiația lor de rezonanță fiind polarizată circular σ^+ , σ^- sau ($\sigma = \sigma^+ J - \sigma^-$). În cazul polarizării σ^+ sau σ^- , atomii subnivelului Zeeman al stării fundamentale $| \mu/? >$ introduceți sub-nivelul $| m_p > = I P_f + 1 >$ sau $I m_p > = | \mu_k - 1 >$ din starea excitată și revin spontan la starea fundamentală, distribuându-se între sub-niveluri $| \mu/? >$, $I P_f + 1 >$, $I \mu_k + 2 >$ și $I \mu F - 2 >$, $| \mu/? - 1 >$, $| \mu^ >$. În cazul polarizării σ ($\sigma = \sigma^+ - \sigma^-$), atomii subnivelului Zeeman $| \mu^ >$ din starea fundamentală intră sub-nivelurile $| \mu_p + 1 >$ și $| \mu p - 1 >$ din starea excitată și revin la starea fundamentală, repartizându-se între sub-niveluri $| \mu_p - 2 >$, $I \mu_p - 1 >$, $I \mu_1 \cdot + 1 >$ și $| \mu_p + 2 >$. Deci, momentul unghiular al

fotonilor excitatori este transferat la atomi și, în medie, aceștia devin mult mai numeroși în anumite niveluri ale stării fundamentale. În primul caz, atomii devin mai numeroși fie în subnivelul μ^+ cu valoare mare (σ^+ excitație), fie în subnivelurile μ^0 cu valoare scăzută (excitație σ); adică momentele magnetice sunt parțial orientate. În cazul excitației σ^- , în anumite condiții pentru probabilitățile de tranziție optică și pentru numerele cuantice E ale stării fundamentale și ale nivelului excitat, se ajunge la o evacuare simetrică a subnivelurilor de valoare absolută mare $I \mu^0 I$ și vice-versa; adică, momentele magnetice sunt parțial aliniate [3], [105],

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

43

[106]. Henee, prin pompare optică se obține o orientare (polarizare) sau o aliniere a vectorilor de spin ai atomilor și microscopic se obține o magnetizare a mediului. Acest lucru are ca rezultat diferențe mari ale populației între subnivelurile Zeeman ale stării fundamentale. Aceste diferențe de populație au ajuns în starea de echilibru rezultat dintr-o competiție între procesele de pompare optică și de relaxare. Cu cât ciclul de pompare optică este mai scurt (caracterizat prin timpul mediu T_p^*) [105] comparativ cu timpul de relaxare longitudinală T_x (care caracterizează procesele de relaxare care tind să recupereze echilibrul termic), cu atât diferențele populației stabilite sunt mai importante.

Rezultă că pomparea optică poate fi considerată un proces de relaxare. Deoarece lumina folosită pentru pompare modifică orientarea sau alinierea atomilor, regulile probabilităților de revenire din starea excitată la starea fundamentală oferă o probabilitate globală de relaxare longitudinală definită de

$$+ \quad (2,7)$$

unde K depinde de probabilitățile de tranziție optică și τ_x este timpul aparent de relaxare longitudinală.

2.2.1. Pompare optică longitudinală

Pomparea optică a diversilor izotopi produce diferențe importante ale populației între subnivelurile Zeeman ale unei stări fundamentale atomice; permite, de asemenea, orice varia-

H_0

K

mențiunea acestor populații, în special cea cauzată de rezonanța magnetică, să fie detectată optic.

Majoritatea experimentelor de pompare optică [107] – [109] folosesc un fascicul de lumină L (Fig. 22), polarizat circular, care se propagă de-a lungul câmpului magnetic static H_0 (pompare optică longitudinală). Ansamblul de atomi (spinuri) este în același timp supus unui magnetic liniar de radiofrecvență.

→ ->

câmp $\cos \omega t$, perpendicular pe H_0 . În aproape toate expertizele frecvența ω a câmpului de radiofrecvență este menținută constantă în timp ce câmpul magnetic static H_0 este variat lent; o rezonanță magnetică obișnuită apare apoi deasupra semnelor de detecție optică (lumina absorbită sau reemisă de atomi pentru o valoare a H_0 dată de relația $\omega_0 = -\omega$, unde ω_0 este pro-

frecvența de cesiune, γ raportul giromagnetic al nivelului de sol al elementului dat și ω frecvența

câmp magnetic oscilator H_1). Acest lucru se întâmplă la valori relativ scăzute ale amplitudinii câmpului magnetic de radiofrecvență H_1

L

22. – Metoda de

Smochin.

realizarea pomparii optice longitudinale.

* T_p este intervalul mediu de timp care se scurge între absorbția a doi fotoni diferiți de către același atom. $T_p \rightarrow a$ este o constantă și S este intensitatea excitației a 3

radiații optice.

44

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Când intensitatea câmpului magnetic de radiofrecvență este crescută, pe lângă rezonanța magnetică obișnuită apare o succesiune de rezonanțe magnetice, corespunzătoare tranzițiilor de radiofrecvență cu mai multe cuante. Pozițiile lor sunt date de valorile lui H_0 corespunzătoare relației

$$\omega_0 = \gamma / \hbar (2n + 1) \hbar \omega, \quad (2.8)$$

unde n este un întreg pozitiv sau negativ sau zero. Aceste rezonanțe cu multe cuante au fost investigate amănunțit atât teoretic, cât și experimental de către JM Winter [110]. Din aceste studii a concluzionat că, în trecerea de la un subnivel magnetic la altul, atomul absoarbe sau emite nu una, ci multe cuante de radiofrecvență; energia totală și momentul unghiular total se conservă în cursul tranziției.

De asemenea, prin creșterea intensității câmpului de radiofrecvență, rezonanțe datorate tranzițiilor reale suferă o deplasare radiativă, proporțională cu b^2 (deplasarea B'och-Siegert) și prezintă, de asemenea, o lărgire semnificativă. Când H_1 este variat pentru valori date de H_0 și ω_0 , apare o rețea de curbe Majorana-Brossel.

Pentru a ilustra rezonanțe de tip Winter, luăm în considerare un ansamblu de atomi Hg^{199} în starea fundamentală $61^1 - \text{Hgl } J = 0, / = - j$ plasați într-un câmp magnetic static H_0 și supuși unui câmp magnetic liniar de radiofrecvență $H_x \cos \omega t$ de optică \rightarrow

pompe care se propagă de-a lungul H_0 . Figura 23 prezintă configurația experimentală. Câmpul magnetic H_0 , care conține rezonanța celi C cu vaporii investigați, este produs prin intermediul bobinelor Helmholtz B. În interiorul bobinelor Helmholtz există o pereche de bobine coaxiale b, producând câmpul alternativ de baleiaj pentru observarea protonului. rezonanțe. O pereche de bobine de radiofrecvență RF cu axe verticale, generează câmpul de radiofrecvență H_v Celi de rezonanță C care conține, în acest caz, atomii Hg^{199} și Hg^{201} , este plasat în centrul geometriei sistemului. Excitarea luminii se face de-a lungul axei câmpului H_0 , imaginea lămpii L fiind formată pe celi de rezonanță de două lentile de cuarț topit cu deschidere mare /. Atomii de Hg^{201} sunt aliniați prin concentrarea unui flux luminos puternic pe celi C, obținut de la lampa L.

Pentru a obține o orientare de Hg^{199} sau Hg^{201} , se introduce o prismă de polarizare peste fasciculul de iradiere (o prismă Glazebrook blocată cu glicerină, nicol blocat cu cristal sau glucoză polaroid pentru $\text{Hg I } \lambda 2537 \text{ \AA}$) urmată de o lungime de un sfert subțire. placă $((2 \epsilon + 1) - \text{placă de cuarț})$. În acest experiment [105] densitatea 4

vaporii de mercur în celi de rezonanță a fost scăzut (extremitatea celi de rezonanță este răcită la $20-30^\circ\text{C}$).

Lumina de rezonanță optică, reemisă de atomi în unghi drept față de fasciculul de iradiere, este utilizată pentru detecție. Se fac măsurători fie ale variației de intensitate a luminii reemise, fie ale variației polarizării acesteia atunci când, la saturație, rezonanța magnetică egalizează populațiile dintre subnivelurile Zeeman ale stării fundamentale. Este preferabil să se măsoare gradul de polarizare al luminii reemise prin metoda diferențială convențională [60], [108] care permite o atenuare a efectelor fluctuațiilor lămpii de excitație.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

45

Cele două polarizatoare P care filtrează lumina reemisă sunt orientate astfel încât unul dintre ei izolează vibrația π paralel cu H_0 , în timp ce celălalt izolează vibrația σ perpendicular pe H_0 . Semnalele 3π și 3σ , amplificate de cei doi fotomultiplicatori PM, sunt opuse într-o punte de rezistență. Dacă podul este echilibrat pentru populație

0w

Fig. 23. – Instalarea pompei optice pentru studiul rezonanței magnetice a stărilor fundamentale de $\text{Hg } 189$ și Hg^{201} [105], [109].

B – Bobine Helmholtz pentru producerea câmpului magnetic H_0 , b – Bobine Helmholtz pentru măturarea câmpului magnetic H_0 ; RF – Bobine Helmholtz pentru producerea câmpului magnetic de radiofrecvență H_v , C – celi de rezonanță ; P – polarizează; PM – fotomultiplicatoare pentru

detecție optică; l – lentile optice; L – lampă de excitație optică; AM – antena magnetronului care furnizează lampa de excitație optică; G – galvanometru de detectare.

Starea în care intensitățile reemise sunt 3π , și 30π , curentul măsurat de galvanometru într-o stare ulterioară (când ω a fost modificat) este proporțional cu $p \cdot 3\pi \Delta 3\pi \Delta 30\pi$)

$3\pi \Delta 30\pi / (3\pi < 30\pi$

46

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Figura 24 prezintă spectrul rezonanțelor magnetice observate în starea fundamentală $6^1P_1 - 6^1S_0$ – Hg199; fiecare dintre curbele experimentale, care dau variația semnalului optic detectat atunci când câmpul magnetic static H_0 este măturat, corespunde unei valori definite a intensității câmpului magnetic de radiofrecvență H_r (înregistrată prin intermediul tensiunii la borna terminalului). a circuitului oscilator [111].

Fig. 24. – Liniile de rezonanță magnetică pentru starea fundamentală a Hg199 și Hg201:

A. Cazul de pompare optică transversală [111].

b. Cazul de pompare optică longitudinală [105].

Fig. 25. – Schema Heisenberg pentru tranziții în Hg199:

a. $JF = -1; 6^1P_1, > j7 = -1; 6^3S_1, > ; b. | F = 6^1P_1, > |; 6^1S_0, > .$

Pentru valori mici ale câmpului de radiofrecvență H_r , prima rezonanță vizibilă corespunde $\omega_0 = \omega$. Când crește, prima rezonanță se lărgeste continuu și se deplasează către valorile inferioare ale lui H_0 . În plus, apare o nouă rezonanță pentru $\omega_0 = 3\omega$ și așa mai departe. Astfel, apare un spectru de rezonanță magnetică cu un număr impar de linii, care suferă o lărgire semnificativă și deplasări la creșterea intensității câmpului de radiofrecvență H_r .

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

47

Spectrul de linie impară al rezonanței magnetice este interpretat după cum urmează: fasciculul de lumină L produce o diferență de populație între sub-nivelurile Zeeman

$H \rightarrow$ și

2

(Fig. 25) a stării fundamentale $6^1S_0 - 6^1P_1$ – Hg199. Optica

semnalele de detecție sunt sensibile la această diferență de populație care se modifică odată cu efectul combinat al relaxării și al câmpului

de radiofrecvență. În cursul unei tranziții, atât energia cât și momentul unghiular trebuie conservate simultan *? În consecință, ar trebui să existe un număr impar de fotoni implicați în acest proces. Deoarece fiecare foton poartă o unitate de moment unghiular (+ 1 sau - 1) de-a lungul H_0 , doar un număr impar de fotoni permite tranziții care satisfac $\Delta m = 1$ (Fig. 26).

1

2

Fig. 26. – Tranziții multi-cuantice (cazul a două sub-niveluri atomice).

3w

b

Deplasările radiative ale liniilor de rezonanță magnetică atunci când H_r este crescută sunt similare cu deplasarea Bloch-Siegert [61]. Încă din 1940, în cadrul metodelor radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență, Bloch și Siegert calculaseră efectul unei componente antirezonante a câmpului de radiofrecvență asupra liniei de rezonanță magnetică. Lărgirile radiative înregistrate ca creșteri H_r arată că tranzițiile implicate sunt reale; atunci când atomul absoarbe sau emite multe cuante de radio-frecvență, acesta trece efectiv de la un sub-nivel Zeeman la altul. Tranziția decurge mai rapid cu mai mari – durata medie de viață a sub-nivelurilor Zeeman este scurtată – iar liniile de rezonanță magnetică sunt lărgite.

Prezentăm mai jos metodele de pompă optică longitudinală. Aceste metode diferă prin relațiile următoarelor mărimi: timpul de relaxare T_1 al nivelurilor (E_0) și (E_J) (Fig. 21); durata medie de viață radiativă τ a nivelurilor superioare în raport cu nivelurile joase; și timpul mediu T_p care separă absorbția succesivă a doi fotoni cu lungimea de undă λ de către același atom.

2.2.1.1. Pompă optică de tip Kastler

Pompărea optică de tip Kastler face $\tau \ll T_1$ prin înlocuirea absorbției cu emisia spontană prea lentă și, de asemenea, $T_p < T_1$ adică relaxarea ar trebui să fie

* Principiul conservării momentului unghiular în interacțiunea luminii și materiei a fost introdus în fizica atomică de A. Rabinowicz [112].

48

OPTTCA I METODE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

mult mai lentă decât absorbția succesivă a fotonilor. Deci, ideea de bază este că viteza unui ciclu de pompă optic ar trebui să fie suficient de mare pentru ca inegalitatea $T_v < T_x$ să fie îndeplinită.

Eficiența de pompare optică poate fi mărită cu câteva! tehnici, toate care vizează creșterea relaxării, timp T_x .

Inegalitatea populației între subniveluri $|\mu\rangle$ din starea fundamentală este de obicei produsă și menținută de atomi într-o stare de vapori foarte rarefiată sau cu un fascicul atomic de densitate scăzută. Fie F_1 și F_2 să desemneze numărul cuantic total al nivelului atomic inferior și, respectiv, al nivelului atomic superior. F. pentru probabilitățile de tranziție găsim următoarele reguli:

a) excitația printr-o rezonanță liniară π -polarizată concentrează atomii către subnivelurile magnetice centrale $|\mu\rangle$ a stării fundamentale ($\rightarrow \mu \rightarrow 0$) când $F_2 = F_1$ și, alternativ, spre subnivelurile externe $|\mu\rangle$ ($\rightarrow |\mu| = F_1$ când $F_2 < F_1$);

b) excitația prin lumină naturală incidentă sau lumina σ -polarizată concentrează atomii către nivelurile externe $|\mu\rangle$ ($|\mu| = F_1$ când $F_2 = F_1$ și spre subnivelurile centrale ($\rightarrow \mu = 0$) când $F_2 < F_1$);

c) excitația de către lumina polarizată circular σ^+ sau σ^- duce la o concentrare de atomi fie spre sub-nivelurile $\mu > 0$ (excitația σ^+), fie către subnivelurile $\mu < 0$ (excitația σ^-).

a) Metoda fasciculului atomic. Primele încercări de producere a orientării atomice prin pompare optică au fost făcute cu fascicule atomice [107], [108], [113], [114]. În ciuda numeroaselor dezavantaje ale acestui aranjament, a fost ales deoarece atomii dintr-un fascicul sunt izolați (nu apare nicio interacțiune) și deci nu există procese de relaxare.

Timpul de relaxare longitudinală T_1 este destul de lung și orientarea atomică se menține odată ce apare. Gradul de orientare obținut în astfel de experimente este relativ scăzut, deoarece timpul disponibil pentru orientarea atomului este destul de scurt (egal cu $\tau_v \sim 10^{-8}$ s, timpul necesar unui atom din fascicul pentru a traversa cei 10 până la 20 cm iluminați de fascicul luminos de pompare). Pentru orientare, probabilitatea T_{11} de a excita un atom (adică de a-l supune la pomparea optică) ar trebui să fie destul de mare pe intervalul de timp τ_v , ceea ce înseamnă că trebuie îndeplinită condiția $T_{11} \tau_v \gg 1$. Pentru a crea o astfel de condiție este nevoie de surse intense de lumină, care sunt greu de construit. Experimentele cu fascicul atomic au fost efectuate cu atomi de Na, folosind analogul optic al experimentului lui Rabi [115] (Fig. 27 a). În aparatul lui Rabi (Fig. 27) fasciculul atomic se propagă de la stânga la dreapta și este supus unui selector magnetic A (un electromagnet similar cu cel folosit în experimentul Stern-Gerlach), apoi câmpului de rezonanță magnetică din C, iar în final, înainte de a ajunge la detectorul D, la un alt selector magnetic B.

Figura 27b prezintă dispozitivul optic, care funcționează după cum urmează: fasciculul optic, care se propagă de la stânga (0) la dreapta, este iradiat de lumină în timp ce se află în regiunea A și o inegalitate a populației a subnivelurilor $|\mu\rangle$ se produce a stării fundamentale sau a unui nivel metastabil. În regiunea C are loc o rezonanță magnetică a acestei stări fundamentale și apoi în B se realizează din nou o excitație optică. Receptorul fotoelectric D

măsoară gradul de polarizare a luminii reemise și detectează, de asemenea, variațiile acesteia.

Starea fundamentală a atomilor este $32S_{1/2}$ – $Na_{1/2}$ și, prin absorbția finelor dublete $Na_{1/2}$ λ 5890 Å (D₁) și $Na_{3/2}$ λ 5896 Å (D₂), atomii se deplasează la nivelurile $32P_{1/2}$

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

49

și $32P_{3/2}$ (Fig. 28). Din această figură se poate observa că, prin excitație cu lumină polarizată σ^+ – sau σ^- , atomii sunt concentrați în subnivelurile magnetice $I_{\mu} = I_{+}$ și respectiv $I_{\mu} = I_{-}$. Structura experimentală este prezentată în Fig. 29. În regiunea A atomii de Na sunt orientați prin excitație cu lumină σ^+ ; astfel atomii situați pe subnivelul $I_{\mu} = I_{-}$ din starea $32S_{1/2}$

atomi

Pompă de vid Pompă de vid b

Fig. 27. – Dispozitive de rezonanță magnetică bazate pe jeturi atomice: a. experimentul lui Rabi [16]; b. Pompare optică [108].

pompa

sunt din nou iluminate, de data aceasta prin lumină polarizată liniar π . Se măsoară apoi raportul intensităților luminii reemise $3\sigma^+$ și $3\sigma^-$ (se separă cu analizoare de lumină polarizată circular, formate dintr-o placă plus un polarizator).

Rezonanțe de radiofrecvență care distrug orientarea atomilor sunt studiate prin supunerea atomului orientat din regiunea C (unde se aplică un câmp magnetic constant H_0) unui câmp de radiofrecvență. Când are loc rezonanța de radiofrecvență, atomii ajung în regiunea B și-au pierdut orientarea și așadar, dacă excitația este realizată prin lumină π -polarizată, detectorul va înregistra intensitățile $3\sigma^+ = 3\sigma^-$.

3

Deoarece $I = -$ în cazul Na_{23} , starea fundamentală a atomilor de Na prezintă o structură hiperfină. Figura 30 prezintă diviziunea magnetică a nivelurilor $F = 2$ și $F = 1$ (starea fundamentală) și cele patru rezonanțe distincte evidențiate prin

50

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

^12

Hyperfine Zeeman împărțit g de hiperfin

structura Structura într-un câmp magnetic slab

Fig. 28. – Structura nivelurilor atomice corespunzătoare tranzițiilor D_x și D_2 ale Na^{23} .

Structura atomică în stare fină

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

61

efectul Back-Goudsmit. În Fig. 31 sunt obținute rezonanțe, așa cum se arată. Intensitățile celor patru rezonanțe reflectă asimetria populației corespunzătoare a nivelurilor implicate [115]. Dacă câmpul de radiofrecvență ω este crescut, pot apărea rezonanțe cu două cuante [116] – [119]. Rezonanțe cu două cuante au fost obținute independent de Kusch [120], care a folosit metoda lui Rabi. Curbele rezonanțelor cu mai multe cuante, obținute în cazul atomilor de Na, sunt prezentate în Fig. 32 [121]. Fenomenul tranzițiilor cu mai multe cuante este discutat într-un capitol ulterior.

Fig 29. – Aranjament experimental pentru realizarea pompei optice pe Na^{23} în fascicul atomic [108].

Fig. 30. – Diagrama grotriană pentru tranziția fbe $|F=2\rangle \rightarrow |F=1\rangle$ în starea fundamentală a Na^{23} .

b) Pompă optică în saturații vapori. Acum analizăm pomparea optică în vapori saturați, care este tehnica folosită de obicei astăzi.

– vapori saturați liberi. În 1954, JP Barrat [121], [122] a înregistrat rezonanțe magnetice ale atomilor de Na în vapori saturați la temperaturi de aproximativ 100 până la 120°C, care corespund unor densități extrem de slabe (aproximativ 10^{10} atomi cm^{-3}). Curbele de rezonanță pentru $3251/2$ – Nivelul $\text{Na}1$ sunt reprezentate în Fig. 33. Realizarea lui Barrat a permis simplificarea tehnicilor experimentale, înlocuind aparatul cu fascicul atomic cu un bulb de sticlă (rezonanțe celi) care conține vaporii studiați (Fig. 34).

52

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENȚA

Cu pomparea optică în vapori saturați într-un celi de rezonanță, atomii orientați își pierd orientarea din cauza a două efecte principale: coliziunea dintre atomi (parțial semnificativă în cazul stărilor paramagnetice, cum ar fi stările fundamentale).

Fig. 31. – Curbe de rezonanță magnetică în pomparea optică a Na^{23} [115].

$H \propto 2t \propto 1d \propto 2s \propto 2d \propto 3s$

Fig. 32. – Tranziții multi-cuantice în pomparea optică a Na^{23} [121].

1. $H_1 = 0,7$; Este $2s - 3$; rezonanțe cuantice unice; 2, $77, = 3,3$; $d - 2d -$; două rezonanțe cuantice; 3. $8,0$; Aceasta -

– $2t$ –; trei rezonanțe cuantice; $4,77, = 15,0$; q – patru rezonanțe cuantice { Hx se exprimă în unități arbitrare).

elemente alcaline) și ciocniri cu pereții celi de rezonanță. La presiuni obișnuite (10^{-7} mm Hg), calea liberă medie este destul de mare în comparație cu dimensiunea celilor de rezonanță și astfel atomii merg direct de la un perete la altul în timpul

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

53

timpul τ_v . S-a demonstrat experimental că, atunci când are loc coliziunea la un perete de sticlă, un atom alcalin fie este pierdut din sistemul de vapori (difuzează în interiorul sticlei de perete sau suferă o reacție chimică cu acesta [123]), fie devine orientat.

Fig. 33. – Liniile de rezonanță ale Na^{23} obținute prin pompă optică: a. orientare în σ^- lumină; b. orientare în σ^+ lumină.

În acest caz, timpul de relaxare T_1 și condiția $T_p < T_1$ sunt cel puțin la fel de greu de obținut ca în experimentele cu fascicul. Autorii menționați mai sus au lucrat cu foarte puține ciocniri atomi-atom în comparație cu numărul de ciocniri atomice cu pereții celi de rezonanță (calea liberă medie a atomilor este de ordinul mai multor metri, deoarece temperatura vaporilor de Na este de $120^\circ C$). Celi de rezonanță care conține vaporii de Na este o sferă cu diametrul de 12 cm. Pe măsură ce are loc detectarea

64

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTĂ

În centru, toți atomii care părăsesc un perete sunt iluminați pe o distanță de 6 cm înainte de a ajunge la detector.

Experimentele cu fascicul atomic au arătat că o astfel de distanță este suficientă pentru a produce o orientare semnificativă cu intensitățile luminii disponibile în prezent. Dar rezultatele experimentale au fost destul de inexacte din cauza luminii parasite, a neliniarității fotomultiplicatorului, a zgomotului de fond și așa mai departe. După cum arată Fig. 33, rezonanța magnetică a stării fundamentale a atomului de Na, așa cum este înregistrată prin această metodă, seamănă cu cele obținute cu tehnicile fasciculului de atom de Na. Cu aparatul prezentat în Fig. 34,

Fig. 34. – Aranjament experimental pentru investigarea împrăstierii multiple coerente la Hgl, în cazul $63P_1$ [122].

5 – sursa de excitație optică; L – lentile optice ; F – filtre optice ; P – polarizatoare; C – rezonanțe celi; T – cuptor; PM – fotomultiplicatoare; – câmpul magnetic continuu; – câmp magnetic de radiofrecvență; G – galvanometru.

($3\pi - 3\sigma$) a fost înregistrat în funcție de $A'o$. Iluminarea a fost realizată de lumină polarizată circular la stânga (σ^-), în timp ce

câmpul magnetic de radiofrecvență a fost menținut constant ($\nu_0 = 29,625$ MHz).

Au existat încercări de a prezenta alinierea atomului de Na prin excitarea vaporilor cu lumină σ -polarizată circular ($\sigma = \sigma_+ + \sigma_-$), adică cu lumina naturală care se propagă paralel cu câmpul magnetic //0. Nu s-a observat nicio rezonanță [124], ceea ce era de așteptat deoarece timpul necesar pentru aliniament este mult mai mare decât timpul necesar pentru orientarea atomilor.

– vapori saturați în prezența unui gaz străin. Bender [125] și Margerie [126], [127] au raportat în mod independent că, cu elemente alcaline, s-a obținut o creștere semnificativă a eficienței de pompă optică atunci când a fost prezent un gaz străin; aceasta a produs o amplificare semnificativă a semnelor de rezonanță. Explicația este că gazul tampon (gazul străin) protejează atomii metalului alcalin de pereți.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

55

de rezonanță a celi. Deoarece orientarea atomilor alcalini nu este afectată de ciocnirile lor cu moleculele de gaz străine, lumina excitantă poate produce o orientare pe o perioadă foarte lungă de timp. Așa cum s-a arătat experimental, aproximativ 10⁸ ciocniri ale unui atom alcalin cu atomi de diferite gaze străine (de exemplu gaze rare, azot) sunt necesare pentru a-l dezorienta [128].

Bender [125] a arătat că orientarea axei magnetice a unui atom nu este afectată de coliziunea cu moleculele de gaz străine, deoarece electronii atomilor alcalini în starea lor fundamentală ($6S_{1/2}$) au o configurație sferică, iar momentul magnetic.

Fig. 35. – Eficiența pomparii optice a Na^{23} în prezența gazelor străine [126], [130], [131], [134].

a atomilor se datorează numai spinului. Prin urmare, în timpul unei coliziuni cu o moleculă de gaz străin, orientarea unui atom de metal alcalin rămâne fixă și funcția sa de undă rămâne neafectată, în timp ce timpul de relaxare al magnetizării transversale T_2 este semnificativ crescut [129], [130]. Traectoria unui atom care se deplasează de la un perete al celi de rezonanță la altul, nu mai apare ca o linie dreaptă, ci mai degrabă ca o cale complicată. În consecință, timpul T este crescut și procesul de pompă durează mai mult. Figura 35 arată intensitatea rezonanței unice $I > = I - 2 > \text{ÎT} I \mu p > = I - 1 > a$ stării fundamentale $2S_{1/2}\text{-NaI}$ în funcție de presiunea gazului străin. Se compară rezultatele obținute pentru hidrogen, deuteriu și gaze inerte. Pompărea optică se realizează prin excitarea atomilor cu lumină polarizată circular la stânga (σ_-). Coeficientul de amplificare al polarizării este de ordinul 15 până la 20 pentru anumite presiuni optime de neon, argon,

56

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

cripton și xénon [126], [130], [131]. Se observă în Fig. 35 că, prin creșterea presiunii gazului străin, intensitatea semnalului de rezonanță crește foarte rapid și trece printr-un maxim la presiuni ale gazului străin între 0,1 și 0,4 mm Hg (în funcție de natura gazului) .

Dacă presiunea gazului depășește aceste valori, intensitățile semnelor de rezonanță scad lent, iar la presiuni mari ajung la zero. În sfârșit, se vede și din Fig. 35 că, pentru presiuni ale gazului străin peste 1 mm Hg, orientarea atomilor (adică intensitatea relativă a semnalelor) nu depinde de intensitatea luminii excitante. Acest lucru se datorează faptului că presiunile ridicate ale gazelor străine dezorientează atomii alcalini excitați, ceea ce afectează eficiența pompei optice pentru starea fundamentală. Acesta este un neajuns al tehnicilor de gaz tampon. După cum a arătat Dehmelt [132], ciclul de pompă optică este mult afectat dacă coliziunile sunt numeroase pe durata medie de viață a stării excitate; aceasta duce la o termalizare între sub-nivelurile stării excitate înainte de reemisie și scade eficiența pompei optice. În cazul unui câmp magnetic omogen H_0 , utilizarea gazului tampon produce o lărgire neomogenă a liniilor. De asemenea, teoria ciclului de pompă optică este mult mai complicată dacă se ține cont de prezența unui gaz tampon [129]. Acest lucru se datorează absorbției atomilor de către pereți și efectului de difuzie; gradul de orientare al atomilor și, în consecință, absorbția optică în fasciculul pompat sunt diferite în apropierea pereților și în apropierea centrului celi.

Cu toate acestea, semnele de rezonanță magnetică au fost observate de la atomi alcalini pompați optic în prezența gazelor tampon la presiuni de mai multe cm Hg [132] – [134]. Totuși, trebuie subliniat că la presiuni mari ale gazelor străine pompărea optică a atomilor alcalini rămâne eficientă doar în timp ce condițiile de pompăre diferă de cele din cazul presiunilor joase [135].

În cele din urmă, descriem un studiu privind dependența semilățimii liniilor de rezonanță magnetică de presiunea gazului tampon. S-a arătat [129] că, în prezența unui gaz tampon, ciocnirile atomilor orientați cu moleculele de gaz nu perturbă faza de oscilație în radiofrecvență a atomului; prin urmare, atunci când gazul străin este suficient de dens, atomul neperturbat poate petrece extrem de mult în interiorul regiunii de radiofrecvență, făcând ca linia de rezonanță magnetică să fie îngustă corespunzător.

În acest fel, s-au obținut linii de rezonanță magnetică cu o jumătate de lățime de 20 Hz [136]. Îngustarea se datorează nu numai unei creșteri a timpului de coerență, ci și unei reduceri a efectului Doppler cauzat de gazul tampon. Acest așa-numit efect Dicke (după autorul care l-a prezis pentru prima dată [137]) a fost detectat pentru prima dată în hidrogenul atomic de Wittke [138], [139] (vezi Anexa IV). Liniile de rezonanță magnetică ascuțite au permis măsurarea precisă a câmpurilor magnetice slabe prin metode optice [140], [141]. Această lucrare a mai arătat că, pentru a obține linii foarte fine, fasciculele de lumină foarte intense utilizate în pompărea optică trebuie evitate.

În timp ce efectuează experimente de pompăre optică pe atomi de Cs133, Blandin și colab. [142], [143] au detectat pentru prima dată $AF = 0$ rezonanțe magnetice și, de asemenea, mai multe $AF = 1$ rezonanțe

hiperfine ale atomilor de cesium ($I = 7/2$) în prezența H și Xe. Aceste investigații asupra Cs133 au fost dezvoltate ulterior de Skalinski și colab. [144] – [147].

Mai mulți autori [136], [148]–[151] au investigat tranzițiile hiperfine ale stărilor fundamentale ale atomului alcalin în prezența gazelor străine. Au observat linia corespunzătoare tranziției hiperfine alcaline $|m_F = 0\rangle \rightarrow |m_F = 1\rangle$

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

57

$|m_F = 0\rangle$, a cărei frecvență este independentă de câmpul magnetic H_0 (cu condiția ca câmpurile magnetice să fie suficient de slabe). Deoarece aceste linii sunt foarte fine, ele sunt folosite pentru a construi standarde de frecvență [125] – [155]. Un studiu sistematic a mai arătat că frecvența $|m_F = 0\rangle \rightarrow |m_F = 1\rangle$ linia (0,0) depinde de presiunea gazului tampon [136], [153]. Rezultatele lui Arditi privind deplasarea în frecvență a tranziției $AF = 1$ hiperfină $|w^+ = |0\rangle \rightarrow |1\rangle$ ca

Fig. 36. – Eficiența pompării optice a Cs133 în prezența gazelor străine [153].

Fig. 38. – Dependența semilățimii liniei de rezonanță magnetică de presiunea gazului străin.

Fig. 37. – Deplasarea liniilor de rezonanță magnetică în cazul pompării optice în prezența gazelor străine [153].

funcția presiunii gazului tampon sunt prezentate în Fig. 36 pentru Cs133. În Fig. 37 este reprezentată deplasarea în frecvență pentru termenii mai mari ai seriei principale de Na, Rb și Ca. Nicio teorie cantitativă a acestui fenomen nu a fost încă oferită.

Jumătatea totală a liniilor de rezonanță depinde de presiunea gazului tampon, deoarece lărgirea datorată efectului Doppler se combină cu cea cauzată de ciocnirile dintre atomii de metale alcaline și moleculele de gaz străine. Acest lucru este ilustrat în Fig. 38. Rețineți că în regiunea (1) liniile de rezonanță magnetică scad în lățime pe măsură ce presiunea gazului străin crește, în acord cu măsurătorile.

t.8

METODE OPTICĂ π METODE DE SPECTROSCOPIE DE RADIO-FRECVENȚĂ

raportat în [125], [127], [129], [131]. În regiunea (2) semilățimile liniilor sunt de fapt independente de presiune [135], în timp ce în regiunea (3) semilățimile liniilor devin mai mari odată cu creșterea presiunii.

Pe scurt, ciocnirile paramagnetice orientate. atomii în stare de spectroscopie 5 (cazul atomilor alcalini în stare fundamentală) cu molecule diamagnetice (H_2 , N_2 , gaze rare) nu perturbă nici orientarea spațială a atomilor și nici faza rezonanței lor magnetice.

– Vaporii saturați în celulele cu pereții placati cu material antidepolarizant. O altă modalitate de a obține orientarea completă a atomilor de vaporii prin prelungirea timpului de relaxare longitudinală T_1 este placarea pereților interiori ai celulelor de rezonanță magnetică cu substanțe care nu suferă reacții chimice cu atomii alcalini și nu afectează orientarea acestora în timpul coliziunilor [156] – [158]. S-a constatat că variații de silani (dimetildiclorosilan, de exemplu) și parafină saturată [159] dau rezultate bune. Astfel, în celulele cu diametrul de 6 cm, s-au obținut timpi de relaxare longitudinală T_1 de ordinul unei secunde – comparabili cu timpul de relaxare nucleară al Hg199 pe pereții de cuarț. Gradele de orientare astfel obținute sunt mai mari decât în metodele anterioare și sunt destul de ridicate chiar și cu surse de pompare care nu sunt deosebit de luminoase.

Cercetările privind pomparea optică a vaporilor saturați în celulele cu pereți căptușiți sunt deosebit de importante deoarece s-au găsit unele substanțe, cum ar fi parafinele deuterate [160], care permit o creștere considerabilă de T_1 . Deoarece pomparea optică este mai eficientă decât în cazul tehnicilor cu gaz tampon, iar neomogenitatea statică asupra volumului celi poate fi ușor mediată în mișcare, se poate obține o orientare echivalentă cu intensități de pompare mai slabe. Acest lucru permite o reducere a efectului relaxării optice și, astfel, o creștere a preciziei de măsurare. În acest caz, teoria pomparii optice este mai simplă decât în cazul gazului tampon deoarece proprietățile vaporilor sunt izotropice asupra volumului celi de rezonanță și fenomenele de difuzie nu mai sunt prezente.

În cele din urmă, pot fi găsite multiplele origini ale procesului de relaxare. În cazul metodei gazului tampon, acestea nu au putut fi separate (relaxarea luminii, ciocniri între atomi alcalini și molecule de gaz tampon, ciocniri de schimb între atomi similari, între izotopi diferiți și ciocniri pe pereți). Acum este posibil să studiem cum se comportă atomii când se ciocnesc de peretele. Astfel de studii asupra Rb [160] – [163] au arătat că mecanismul de relaxare a unui atom orientat, în prezența diferitelor tipuri de acoperiri (siliciu, parafină obișnuită) se datorează unei interacțiuni dipol-dipol între spinurile electronilor alcaline, atomii de metal și spinurile nucleare ale atomilor pereților.

2 2.1.2. Pompare optică de tip Dehmelt

Am presupus, în cazul pompei de tip Kastler, că atomul pompat rămâne în subnivelul magnetic al unei stări excitate pentru un timp egal cu durată medie de viață a acestei stări și revine apoi la starea fundamentală. Acest lucru se întâmplă cu vaporii de joasă presiune, unde timpul liber mediu dintre două ciocniri τ_c este mai lung decât durată medie de viață a stării excitate τ . Situația este similară atunci când se adaugă un gaz străin de joasă presiune.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

59

Lucrurile se schimbă atunci când presiunea gazului străin devine mare: τ_c apoi devine mic în comparație cu τ și o fracțiune importantă a

atomilor excitați revine la starea fundamentală după ce se ciocnește cu atomii și moleculele de gaz străin. Astfel de ciocniri induc un transfer de atomi între subnivelurile Zeeman și nivelurile hiperfine ale stării excitate. În urma unui astfel de transfer, radiația de rezonanță optică care este reemisă este complet depolarizată [54]. Evident, atomii din starea fundamentală a elementului pompat optic se ciocnesc și ei frecvent cu moleculele gazului extern. Prin urmare, pomparea optică rămâne eficientă numai dacă coliziunile care implică atomii din stările fundamentale nu conduc la dezorientarea atomului, adică nu induc tranziții între subnivelurile Zeeman ale stării fundamentale.

Bender [125] a arătat că astfel de ciocniri nu induc transferuri între subnivelurile magnetice ale unei stări de electroni S, deoarece în acest caz momentul magnetic este un moment de spin pur. Transferurile menționate mai sus au loc dacă starea electronică a atomului este o stare P sau D, ceea ce înseamnă că acea parte a momentului magnetic

2 + 2

3 P'I' K-----Я

Fig. 39. – Diagrama Heisenberg pentru liniile DY și Z² °f Na23.

pentru alcalii metáis starea excitată este a

coroane din momentul orbital. De cand

Starea P și starea fundamentală este o stare S, atomii sunt sensibili la coliziuni care implică subnivelurile stării excitate, dar nu la coliziuni care implică subnivelurile stării fundamentale.

Dacă presiunea gazului străin este suficient de mare, atomii excitați optic vor fi distribuiți în mod egal pe sub-nivelurile Zeeman ale statelor excitate înainte de a reveni la starea fundamentală. În consecință, probabilitățile de revenire la sub-nivelurile Zeeman ale stării fundamentale sunt egale. Deci, cu condiția ca presiunea gazului străin să fie mare, eficiența pompei optice depinde numai de probabilitățile de absorbție a luminii excitante de către diferitele sub-niveluri Zeeman ale stării fundamentale.

Ca o ilustrare, luăm în considerare din nou liniile D₁ și D₂ ale unui metal alcalin (vezi Fig. 39 pentru cazul Na). Dacă atomii sunt iluminați cu lumină o₁ pentru a produce liniile D₁ și D₂ și dacă aceste linii au intensități egale, suma probabilităților de tranziție a componentelor σ⁺ provenind din | ³ >.....

starea fundamentală este aceeași ¹+² = 3 pentru | μ > - | → și

. Ambele acestea | μ > niveluri goale și fili la același

sub-niveluri la

3 pentru | μ > =

~1 + í

pomparea optică nu produce eficiență. Cu toate acestea, pomparea optică devine

rată. Prin urmare,

60

OPTICĂ M. METODE DE SPECTROSCOPV R4DIO-FREQUFNCV

eficient dacă linia $Z>2$ este filtrată [164] și dacă numai linia Dr este utilizată pentru pompare.

1

În acest caz (Fig. 39), numai atomii din $|\mu\rangle = | \rightarrow \rangle$ subnivelul va fi excitat, iar randamentul de pompare optic va fi rezultatul golirii $|\mu\rangle = | \rightarrow \rangle$ subnivel și completarea însoțitoare a $|\mu\rangle =$

$= I + - >$ subnivel.

2

Dacă linia este σ^+ polarizată și linia D2 este σ^- polarizată, sau invers și dacă ambele linii ($D^{\circ+} + D^{\circ-}$) sunt folosite pentru excitație, raportul dintre probabilitățile de tranziție de la $|\mu\rangle = | \rightarrow \rangle$ la $|\mu\rangle = | \leftarrow \leftarrow \rangle$ va fi 5:1, rezultând

ting într-un grad ridicat de polarizare.

În concluzie, pomparea optică a atomilor de metale alcaline poate fi eficientă fie cu gaz străin la presiuni joase și înalte, fie fără gaz străin, dar cu condiții de pompare diferite [135]. Pentru cea mai bună eficiență a pompei optice, condițiile de iluminare trebuie să fie potrivite cu presiunea gazului tampon.

2.2.1.3. Pompă optică hiperfină

Diferenții izotopi ai elementelor metalice alcaline au spinuri nucleare (de exemplu» 3 537

1 = ___ pentru Na23, - pentru Rb85, - pentru Rb87, - pentru Cs137 etc.).
În pământ

2 222

starea $n^2S_{1/2}$ a unui atom alcalin, există două niveluri hiperfine: $F = I + 1/2$ și

2

$F = 1 + 1/2$ (caz în care factorii Landé ai stării fundamentale sunt de mărime similară și semn opus, adică $g_F = -g_J$). Diviziunile hiperfine ale stării fundamentale sunt de obicei mult mai mari decât lățimea Doppler a liniile D1 și D2 ($\Delta\nu_B \sim 5306$ MHz pentru Na, 14 990 MHz pentru K, 95 933 MHz pentru Rb85, 203 857 MHz pentru Rb87 și 293 794 MHz

pentru Cs137). Diviziunile hiperfine ale stărilor excitate de rezonanță sunt mai complexe și mult mai mici, unele dintre ele fiind mai mici decât lățimea Doppler sau chiar de ordinul lățimii naturale a nivelurilor P. Din această cauză, în marea majoritate a cazurilor, fiecare dintre liniile Dr și D2 constă din două componente hiperfine de spațiere. ΔE având intensitățile 3t/ și 3p și, respectiv, 3ip și 32pa.

Acolo unde starea fundamentală a atomilor are o structură hiperfină, obișnuitul Zeeman pompează prin lumină polarizată circular, fără a selecta componentele hiperfine. rezultă diferențe populaționale între nivelurile hiperfine. De exemplu, în I 3 1

cazul lui Rb87⁺ = - , a cărei stare fundamentală 52S_{1/2} este împărțită în două nivele hiperfine F = 2 și F = 1 (Fig. 40), dacă toate procesele de relaxare sunt neglijabile pomparea prin σ+ lumină în curat vaporii concentrează toți atomii din | F = 2, m = + 2 > starea | F = 1, m_p = + 1, 0, -1 > starea fiind complet golită.

PRINCIPIES AL METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

61

De obicei, pentru a obține o pompare hiperfină eficientă, componentele hiperfine din lumina de pompare trebuie selectate. Separarea componentelor hiperfine se face fie prin filtre obișnuite, fie prin filtre speciale (de exemplu filtre Lyot [164], sau diverși izotopi ai aceluiași element). Figura 41 prezintă structura hiperfină a rezonanței

eu

Opticdoublet pentru Rb87

Fig. 40. – Diagrama grotriană pentru liniile și D2 ale lui Rb87.

linia λ 7947 Å a lui Rb (52S_{1/2} 52P_{1/2}) pentru cei doi izotopi Rb85

/ = - Ĩ și Rb87

2)

/ = - · Componentele A și B corespund lui Rb85 și componentele a și b κ 2 /

la Rb87. Poziția relativă în spectrul acestor patru componente (W_{ab} = 2998 MHz, W_{ab} = 6895 MHz) este dată în Fig. 41. Componentele A și a coincid în limitele lățimii Doppler, în timp ce componentele B și b sunt ully. separat.

62

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Astfel, dacă celi de rezonanță conține Rb87 și este iluminat de o lampă care conține Rb85, componenta A a liniei emise de lampă va excita o tranziție de Rb87 conținută de celi de rezonanță. În acest caz, numai

nivelul superior $|F=2, m_F=2\rangle$ al $Rb85$ va fi pompat de lumina excitantă și populația acesteia va scădea, în timp ce cea de la nivelul inferior $|F=1, m_F=1\rangle$ va crește.

Rezultă că dacă un celi de rezonanță umplut cu $Rb87$ este iluminat printr-un filtru $Rb85$ (celi de absorbție) cu radiația de la o lampă $Rb87$, atomii din celi de rezonanță vor fi pompați numai datorită componentei b (Fig. 42). Nivelul $|F=2, m_F=2\rangle$ va fi golit și nivelul $|F=1, m_F=1\rangle$ va fi completat. Dacă în celi de rezonanță sunt atomi $Rb87$, pomparea se realizează astfel: cu $Rb87$ se obține o concentrație în nivelul $|F=2, m_F=2\rangle$ iar cu $Rb85$ și un filtru $Rb87$ se obține o concentrație în nivelul $|F=1, m_F=1\rangle$. Astfel de metode de pompare hiperfine a rubidiului atomic sunt utilizate în standardele de frecvență a rubidiului atomic [165], [166]

Mercurul este un caz interesant pentru pomparea hiperfină selectivă. Atât pomparea optică cu linia $Hg1 \lambda 2537 \text{ \AA}$ [105], cât și cea care utilizează linia $Hg \lambda 1849 \text{ \AA}$ [53], [168] sunt pompe selective hiperfine. Figura 43 prezintă structura hiperfină a celor două

linii de rezonanță a mercurului compilate din rezultatele autorilor [169], [170], ținând cont și de schimbările izotopice [171].

Din structura hiperfină a liniilor de rezonanță a mercurului (Fig. 43) se poate observa că în cazul liniei $Hg1 \lambda 2537 \text{ \AA}$ există coincidențe aproape perfecte între componentele $Hg199 - -$ și $Hg204, Hg201 - -$ și $Hg204$, precum și

3

între $Hg201 - - - - -$ și $Hg198$, în timp ce în cazul liniei $Hg1 \lambda 1849 \text{ \AA}$

apar coincidențe între componentele $Hg201 - - - - -$ și $Hg202$ și, de asemenea

2

5 3

între $Hg201 - -$ și $Hg199 - - - - -$. Aceste coincidențe au sugerat utilizarea

lămpi cu izotopi de mercur separați pentru a obține o pompare optică mai eficientă a izotopilor $Hg199$ și $Hg201$ prin una dintre următoarele metode:

– metoda de măturare magnetică, care permite orientarea izotopilor $Hg199$ sau Hg^{201} prin sau iradierea fără polarizatori. Dacă lățimea Doppler a liniei de emisie a lămpii este suficient de îngustă, un câmp magnetic nu prea intens aplicat lămpii oferă o separare a frecvenței componentelor σ^+ și σ^- ale luminii excitante, astfel încât una dintre ele să coincidă cu componenta vecină a $Hg201$;

$Rb85$

$| \setminus Rb87$

F-?. -eu-

5rX,/r

F-1

Rb85

Fig. 41. – Structura hiperfină a liniei de rezonanță Dx ($52S_{1/2} \rightarrow 52P_{1/2}$) a lui Rb85 și Rb87.

Rb87

AB

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

C3

– metoda excitației selective în lumină naturală, care excită eficient componenta vecină a Hg201, fără ca lampa să i se aplice un câmp magnetic, dacă lățimea Doppler a luminii de emisie este suficient de mare. 0 exci-

5 3

componenta Hg201 --- sau Hg201 ----- poate fi obținută folosind

2 2

lumina, în timp ce componenta Hg201 –y, acționând în opoziție, este eliminată. Acest

64

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTĂ

modul în care sa obținut o aliniere eficientă a Hg201 [105]. Referințele [53] și [105] descrie condițiile pentru pomparea optică hiperfină selectivă a mercurului; [172] le descrie pe cele de pompare optică hiperfină selectivă pe Cd.

HgI λ 2537Å

900 MHz

MHz

+6873 $201-1/2=$

+6732 $199-3/2$

HgI X 1850Å

1230 MHz

MHz

-- 199-1/2+2958

0 il 198____. inu ri

-677 H 201-3/2 yû L

■ 201-5/2-1767

- - 199-3/2-2906

– 200 -9093

-9809 200~

-201-3/2-7360

z-201-1/2-8752

-10109 202--

202 -9107

-19669201-5/2

-15323209____

-15920199-7/2

– 209

-13792

Fig. 43. – Structura hiperfină și deplasările izotopice pentru liniile de rezonanță ale mercurului HgI λ 2537 Å și HgI λ 1850 Å.

2.2 .1.4. Pompare optică selectivă pentru componentele structurii fine

Aceleași tehnici selective de pompare optică hiperfină pot fi utilizate pentru pomparea selectivă a componentelor cu structură fină. Astfel de tehnici sunt potrivite în special pentru elementele ușoare ale căror componente cu structură fină sunt apropiate. Acest tip de pompare a fost aplicat lui He3 [173] O lampă He4 a fost folosită pentru a pompa componenta cu structură fină, $23S1 \rightarrow 23P0$, a He3 cu linia λ 1083 nm. Componenta cu structură fină $23S1 \rightarrow 23P1$ a lui He4 care coincide cu componenta cu structură fină $23Sx \rightarrow 23P0$ a lui He3 [174] este prezentată în Fig. 44.

Pentru a obține un grad de polarizare mai mare ($40 \pm 5\%$) al He3 la o presiune de 1 mm Hg; Colegrove și colab. [175] a folosit o pompare selectivă a He3 în starea metastabilă $23S1$, combinată cu excitarea luminii polarizate circular. În Fig. 45, polarizarea relativă măsurată de NM R este reprezentată grafic ca o funcție a presiunii He3 în celi

de rezonanță, folosindu-se de excitarea radiației de la o lampă He3 sau He4.

Polarizări importante ale He3 la presiuni mari ale gazelor (de ordinul a 1 mm Hg) în celi de rezonanță ajută la construirea țintelor polarizate utilizate în experimentele de împrăștiere nucleară.

2.2.1.5. Pompare optică prin transfer de orientare

O altă metodă de pompare optică este cea a transferului de orientare în ciocnirile de schimb introdusă pentru prima dată de Dehmelt [176]. Studiul coliziunilor dintre un tip orientat și unul neorientat de atomi paramagnetici a arătat că orientarea spațială nu este distrusă de coliziuni, ci este împărțită statistic între cele două tipuri. Datorită acestui transfer de orientare se poate folosi un tip de atom ușor de orientat - un atom alcalin, de exemplu - pentru a studia frecvențele de rezonanță magnetică ale unei alte specii care este greu de orientat (hidrogen sau azot atomic). În acest fel, structura stării fundamentale a atomilor N14 și N15 [177], [178], polarizarea atomilor liberi de K prin ciocniri de schimb cu atomii de Na și electroni liberi [179], orientarea atomilor Rb în urma coliziunilor de schimb spin cu Atomii de Na pompați optic [180], iar polarizarea optică a hidrogenului atomic [181], [182] au fost

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

65

investigateci. Cea mai originală aplicație a acestei metode de pompare optică este studiul rezonanței magnetice a electronilor liberi realizat de Dehmelt [183]. Următorii atomi au fost orientați prin pomparea optică a metalelor alcaline: H1, H2, lie3, N14, P32 și electroni liberi.

Prima teorie a ciocnirilor de schimb a fost conturată de Dehmelt [176] pentru cazul rezonanței spin a electronilor liberi. Mai târziu, Kastler [184] a investigat modalitatea

10 cm-i

Fig. 44. – Structura hiperfină pentru tranziții : $| 23 > \rightarrow 123 \text{ Po} >$ He3

iar $I 23Sx \rightarrow 23Pj,8 > \text{He4}$ [174].

Fig. 45. – Eficiența pompării optice a He3 în funcție de presiunea He2 în celi de rezonanță magnetică [173].

A. Lampa de excitație conține He4; b. Lampa de excitație conține He3.

în care rezultatele lui Dehmelt ar putea fi generalizate. Kastler ia în considerare, în general, două specii de spin – notate cu A și B – și rețeaua, care pentru un gaz monoatomic este descrisă de gradele de libertate de translație ale atomilor. El a făcut, de asemenea, următoarele presupuneri:

a) când un sistem de spin A este în echilibru termic cu rețeaua și un alt sistem de spin B este și el în echilibru termic cu rețeaua, mecanismul de schimb dintre A și B trebuie să mențină echilibrul termic;

b) la ciocnirile de schimb momentul unghiular total se conserva:

$$p.t. (A) + p.t. (B) = \text{const};$$

c) într-o coliziune de schimb orientarea spațială a fiecărui nucleu Σ/π se păstrează * ;

d) ciocnirile de schimb corespund unui mecanism flip-flop de spini electronici cu conservarea momentului unghiular:

$$A^+ + B^- \rightleftharpoons A^- + B^+;$$

★ Acest lucru este analog cu principiul Franck-Condon: într-un proces rapid care implică tranziția de configurație electronică (spectrală), coliziune dezorientare sau coliziune de schimb, poziția și orientarea nucleelor atomice rămân neschimbate. Consecințele acestui principiu au fost verificate de Omont și Faroux [185] pentru ciocnirile dezorientatoare în starea excitată și de Grossetête [186] pentru ciocnirile de schimb în starea fundamentală.

66

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

e) se poate considera că în timpul interacțiunii de schimb se formează o moleculă diatomică AB în stare singlet $X\Sigma$ (sau, dacă unul dintre parteneri este un electron, se formează un ion negativ) și că energia spațiilor hiperfine pentru each atomul paramagnetic ($\nu_0 \sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$) este neglijabil în comparație cu energia cinetică a atomilor ($\frac{1}{2} m v^2 \sim kT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ la 300°K).

Mecanismul de schimb flip-flop dă următoarea relație:

$$\frac{dn_+}{dt}$$

$$= \frac{d}{dt}$$

$$= \text{CONST}' [j f i f j] n_+ [n_- - K^2 \ll 2 n_B] \gg$$

$$(2,10)$$

unde n_f este populația spin + – Stări pentru sistemul A etc. și K^2 sunt constante.

La echilibru termic, Pentru a fi temperatura rețelei, avem

$$\frac{dn_+}{dt}$$

$$= 0$$

$$\frac{d}{dt}$$

kT_0

(2,11)

și

μ_B

— — \exp

$\Delta E_B \setminus kT J$

Din (2.10) și (2.11) obținem

— = $\epsilon \chi \rho + \mu^2$

$\delta \epsilon \alpha$

kT_0

\exp

$\Delta E_B \setminus$

' $kT \setminus J$

(2,12)

care este valabil atâta timp cât rețeaua este la temperatura T_0 .

Dacă considerăm că sistemul A este într-o stare de neechilibru, avem

($\Delta E_\alpha \hat{I} x = \exp' "ir J'$

(2,13)

Presupunem că viteza de schimbare a orientării între spinurile A și B este foarte mare în raport cu viteza de relaxare adecvată a spinurilor A orientate.

PRINCIPITI OΓ METODE XTONANCI MAGNETO-OPTICE

6?

$\mu_B \quad K$

Pentru— = 0 în Ec. (2.10), înlocuind — prin expresia sa din (2.12) și la $K_{,,}$

μ_A

— prin (2.13), obținem

(2,14)

În cazul polarizărilor slabe ($\epsilon \ll 1 + n$), cu următoarele notații

$$(n; -i) \ll -^5 = s \ll.$$

$$Ae <$$

$$W+)T, = = < Sg > t$$

$$(nA \sim 4)o == = 4'$$

$$(\eta\beta \text{ ЛВ})r = < \Lambda > \gg$$

primim

$$<h> = \zeta, + \ll \$2> - \text{Deci}),$$

$$(2,15)$$

care este echivalent cu relația lui Abragam [187]:

$$<72> = 70 + -\ll ^>-50),$$

P

$$(2,16)$$

pentru $\mu = 1$ (interacțiuni flip-flop pure). Dacă în (2.13) setăm $\mu = 1$ (sau P

$< S_z > = 0$), care corespunde lui $T' = \infty$, avem ca rezultat efectul Overhauser [188];

$$r_{tf} I$$

$$- = \exp +$$

$$„B \quad V$$

$$\Delta E \lambda \ 1$$

$$kT_0 \ I$$

$$f \ \Delta E \beta$$

$$\exp - \dots \sim$$

$$' \ kT_c$$

$$(2,17)$$

o

acesta este,

$$</r> = 70 - S_0. \quad (2,18)$$

Când A sunt spini electronici și B spini nucleari avem $\Delta E^A \Delta E^B$ și astfel $I \propto \frac{1}{50} I_0$. În acest fel, prin saturarea spinilor A, se poate transfera o polarizare de ordinul polarizării normale a spinilor A către spinii B. la temperatura rețelei. Polarizarea prin ciocniri de schimb pentru sistemele în fază gazoasă este guvernată de ecuațiile. (2.14) și (2.15).

68

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

În sfârșit, observăm că, indiferent de tehnicile de polarizare dinamică, interacțiunea dipol magnetic ($\sigma/p = -j$, sau interacțiunea scalară ($\sigma/p = 1$), rezultatul ecuației (2.16) depinde în general doar de viteze relative ale proceselor de schimb de relaxare și orientare. Raportul $\Delta E^B / \Delta E^A$ poate avea orice valoare cu condiția ca $\Delta E^A, \Delta E^B \ll kT$.

Wittke [139] a găsit relațiile exacte care dau distribuția în stare de echilibru în cazul spinilor cu structură hiperfină având mai multe niveluri pentru schimbul între parteneri egali (atomi de H); Grossetête [186] a studiat cazul în care Sistemele A și B sunt diferite. Ei au demonstrat că, atunci când populațiile inițiale ale sistemului B sunt izotropie, schimbul cu spinii A modifică populațiile sub-nivelurilor Zeeman ale unei stări hiperfine date, dar nu și rapoartele populației statelor hiperfine.

2.2.2. Pompă optica transversala

2.2 2.1. Cuantificări longitudinale și transversale

În experimentele descrise până acum, explicațiile date au folosit „conceptul de populație: populația din $|m\rangle$ Sub-nivelurile Zeeman ale stării excitate sau cele ale $|\mu\rangle$ subniveluri ale stării fundamentale. Alți proprietățile fizice ale atomilor legați de populații sunt afectate de modificările populației care au loc în aceste experimente și astfel putem investiga un număr important de fenomene fizice.

Astfel, dacă se consideră un ansamblu de atomi într-un câmp magnetic constant H_z paralel cu axa Oz și normal cu planul xOy , momentul magnetic longitudinal [48] al ansamblului de atomi M_z înseamnă momentul magnetic paralel cu H_z și asociat cu diferența populației dintre sub-nivelurile Zeeman (adică, la orientarea spațială a atomilor ansamblului). De exemplu, în cazul atomilor spin- $\frac{1}{2}$ există două sub-niveluri Zeeman: $|m_z = +\frac{1}{2}\rangle$ și

$$|m_z = -\frac{1}{2}\rangle$$

$I_{m_z} = I_H \frac{m_z}{I} \rightarrow$ cu populațiile N_+ și respectiv N_- . Longi-

$$I_{m_z} = I_H \frac{m_z}{I} = I_H \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$$

momentul magnetic longitudinal va fi exprimat ca

$$M_z = \mu_B (N_+ - N_-)$$

(2,19)

unde μ este momentul magnetic al unui singur atom.

Iradieră cu lumină polarizată σ^+ sau σ^- de-a lungul câmpului H_z creează un moment magnetic paralel sau antiparalel cu câmpul H_z . În anumite condiții este posibilă inducerea unui moment magnetic M_z prin iradierea atomilor cu propagarea luminii naturale paralel cu câmpul magnetic H_z [189], [190].

PRINCIPIILE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICE

69

La iradierea ansamblului atomic cu un fascicul polarizat orientat π sau σ , nu va fi indus nici un moment magnetic, dar are loc un efect de anizotropie, numit aliniere, caracterizat prin

$$M_z = M_x = M_y = 0, \quad (2,20)$$

$i/7$,

Momentul magnetic transversal M_t [48] este perpendicular pe câmpul magnetic H_z și se află în planul xOy (numit plan ecuatorial). Acest moment magnetic transversal are o mișcare adecvată în timp, rotindu-se în jurul lui H_z cu viteza unghiulară.

$= \gamma H_z$ (cazul precesiei libere). Într-un câmp magnetic de radiofrecvență H_z , precesia forțată are loc la frecvența ω impusă de acest câmp. Avem deci următoarea situație [48]:

– când într-un ansamblu de atomi fazele precesiunilor Larmor ale diferiților atomi sunt distribuite aleatoriu în planul ecuatorial, momentul total este zero (precesia atomilor este incoerentă, Fig. 46 a);

Fig. 46. – Introducerea mărimilor transversale într-un sistem atomic.
A. Caz de precesiune incoerentă; b. Caz de precesiune coerentă.

– când fazele de precesiune Larmor pot fi reglate (precesiune blocată de fază), momentul magnetic transversal M_t nu este zero; se spune că precesia atomilor este coerentă (Fig. 46 b).

În mecanica cuantică, populațiile N ale Statelor $|m\rangle$ sunt exprimate în termeni de elemente diagonale ale matricei de densitate, iar observabilele care sunt exprimate numai în termeni de populații se numesc cantități longitudinale. Acestea au particularitatea de a fi cantități care comută cu energia, adică sunt constante ale mișcării.

De exemplu, dacă starea fundamentală cea mai generală în care se găsește atomul la un moment dat t , este

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\mu_i\rangle, \quad (2,21)$$

μ

valoarea medie a unei mărimi G_z în această stare va fi

$$\langle G \rangle = \sum_{\mu, \mu'} \langle \mu' | G | \mu \rangle \rho_{\mu, \mu'} \quad (2.22)$$

или

$\langle \mu, \mu' |$ fiind elementul de matrice $\langle \mu' | G | \mu \rangle$. Și, pentru o mărime care comută cu energia, $G U' U$ devine $\delta_{\mu, \mu'}$ astfel de cantități depind deci numai de $\alpha \mu^*$, adică de populații (vezi teoria pompei optice).

70

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Este bine cunoscut faptul că ecuația Schrödinger care descrie evoluția lui $I \Psi(\theta)$ > dă

—Le «.m

$$\alpha D_0 = \langle \cdot | G_0 \rangle e^{-\lambda} \quad (2.23)$$

modulul lui (t) fiind constant și mărimile corespunzătoare neavând mișcare proprie deoarece Hamiltonianul este static. Acest lucru este valabil atât pentru un atom izolat, cât și pentru un Sistem de atomi fără interacțiuni reciproce.

Mărimile transversale (momentele transversale sau coerentele) sunt reprezentate prin termeni nediagonali ai matricei densității [191]. Astfel de cantități (de ex. $\langle M_x \rangle$, $\langle M_y \rangle$, $\langle M_z \rangle$) nu fac naveta cu energia. Din expansiunea de mai sus a lui $\langle G \rangle$ (2.22) vedem că o astfel de mărime există numai dacă $(t) \alpha^*$ ($f \neq 0$ adică, cu condiția ca starea $|\Psi(t)\rangle$ este o suprapunere liniară de tipul dată în ecuația (2.21) Deci, mărimea transversală $\langle G \rangle$ dă $\alpha \mu(i) \cdot \alpha^*(t)$ mărimile care au o evoluție în timp de forma

Existența evoluției în timp propriu a mărimilor transversale are consecințe importante. Cantitățile transversale pot exista în cazul unui singur atom, dar pot dispărea în cazul unui ansamblu de atomi fără interacțiuni reciproce. Cantitățile transversale pot exista și în cazul unei colecții de atomi în anumite condiții.

Dacă un moment transversal este într-un fel introdus uniform în colecția de atomi, atunci aceste momente suferă propria lor evoluție instantaneu. Ele se rotesc în jurul axei Oz cu precesia Larmor ω ; la un moment dat t există o colecție de momente create de-a lungul axei Ox în timpul secundelor precedente $(t - t_0)$ direcționate în direcțiile $(i, f(t - t_0))$ și formând un evantai în planul xOy . Dacă durata de viață a acestor momente este T_2 , ventilatorul se desfășoară doar puțin atunci când $C \ll 2\pi$, în timp ce vaporii (colecția de atomi) prezintă o magnetizare transversală globală (Fig. 46 a), dar când $\omega/T_2 \gg 2\pi$, magnetizarea transversală globală dispare ca momentele individuale sunt izotropice în planul xOy .

Din cele de mai sus rezultă că există o diferență de bază între o mărime longitudinală și una transversală: ambele cantități trebuie introduse continuu în Sistemul de atomi, dar o mărime transversală

trebuie să-și mențină evoluția pe durata de viață a nivelului atomic studiat. Deoarece o cantitate transversală nu comută cu energia, a introduce o astfel de cantitate într-un Sistem înseamnă a crea o stare care nu este o stare proprie a energiei. Introducerea unei cantități transversale într-un sistem ar trebui să se desfășoare în două etape: momentul longitudinal este introdus continuu în colecția de atomi prin pompă optică și această magnetizare este apoi transformată în magnetizare transversală rotindu-l în jurul câmpului efectiv în cadrul rotativ al referenței. .

În cazul unui experiment de rezonanță magnetică se poate demonstra că prezența unui câmp magnetic rotativ $H(t)$ scoate în evidență în Sistem suprapunerea liniară

$$I \Psi(f) \geq \Sigma$$

μ

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

71

cu (t) coeficienți determinați de perturbația $H_j(r)$, fazele lor fiind legate în special de cele ale lui $H^*(t)$, și pentru orice amplitudini ale $=j=0$. În aceste experimente $H^*(t)$ are o direcție transversală și pomparea se realizează cu ajutorul σ - sau luminii polarizate π pure.

Cuantificările transversale pot exista atât într-o stare fundamentală, cât și într-o stare excitată, cu condiția ca starea pe care o descriu să fie o suprapunere a $|\mu\rangle$ sau $|m\rangle$ Statele, respectiv:

$$\Sigma(0 \parallel x \rangle \text{ sau } \Sigma a_m^* |m \rangle$$

$\mu \quad m$

De fapt, necesitatea detectării coerente a modulației luminii [65], [66] arată că informațiile din atomi formează multe sub-niveluri $|m\rangle$ apar simultan (în cazul statelor excitate) responsabile pentru acea modulație. Spunem că atomul care se afla anterior într-un singur nivel $|t_n\rangle$ este adus de câmpul de radiofrecvență la o suprapunere de stări proprii ale energiei.

O stare care nu este o stare proprie a energiei poate fi creată cu excitație de către lumină [40], [192], [193], adică în același mod ca și crearea unui moment longitudinal prin pompă optică, fără a trece prin rezonanță magnetică .

Pe lângă o pompă optică transversală, ar trebui să se folosească o excitație în polarizare coerentă. Doar absorbția instantanee a unui foton cu o polarizare

$$e^- = a + u + a u + a^0 w^0,$$

$$k_0 = 0,$$

de către un atom izolat permite efectiv o suprapunere liniară a $|m\rangle$ și $|n\rangle$ sunt eu $t_n >$ să mă entuziasmez plecând de la un $|p\rangle$ pur $\mu >$ stare, adică

moment transversal în starea excitată. Cu unele precauții, fotonul definit de ecuațiile de mai sus (2.25) posedă exact cantitatea de moment transversal transferată atomului [40]. Pe lângă condiția necesară menționată mai sus, pomparea optică transversală necesită momentul transversal creat pentru a-și menține propria evoluție pe parcursul vieții.

Conceptele folosite până acum pot fi generalizate prin introducerea de coerențe. În acest fel, starea cea mai generală a unui atom cu un set de niveluri de energie $|E\rangle$ este

$$|T\rangle = \sum_E a_E(t) |E\rangle. \quad (2,26)$$

În

Se scrie valoarea medie a mărimii G în starea $|\Psi\rangle$

$$\langle G \rangle = \sum_E \langle \Psi | G | \Psi \rangle = \text{Tr} \rho G \quad (2.27)$$

$\rho_{EE'}$

unde ρ este matricea densității $\rho_{EE'} = \langle \Psi | \rho | \Psi \rangle$. Sistemul fiind lăsat în starea $|\Psi\rangle$, elementele $\rho_{EE'}$ au o evoluție proprie dată de

$$-\frac{d}{dt} \rho_{EE'} = -\frac{i}{\hbar} [\rho_{EE'}, H]$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{EE'} = -\frac{i}{\hbar} [\rho_{EE'}, H] \quad (2.28)$$

coerent

$$(2,25)$$

> Statele pentru a obține a

72

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

și apoi o mărime transversală G prezintă componente modulate la frecvențele $(E-E')/\hbar$.

Când un element nediagonal $\rho_{Ep, E'}$ a matricei de densitate totală a unei colecții de atomi este diferită de zero, faza relativă a cantităților $\rho_{Ep, E'}$ și $\rho_{E'p, E}$ nu variază aleatoriu de la un atom la altul. Spunem că există o coerență $\rho_{EE'}$ între statele $|E\rangle$ și $|E'\rangle$. Coerențe ca acestea afectează proprietățile fizice ale întregului sistem de atomi, ducând la mărimi transversale precum $\langle M_x \rangle$, $\langle M_y \rangle$ etc. Conceptul de coerență este convenabil deoarece include în același limbaj ansamblul de mărimi transversale. ($\langle M_x \rangle$, $\langle M_y \rangle$ etc.). De fapt, se va vedea în cadrul teoriei cuantice a pomparii optice că, dacă se cunoaște matricea densității totale (populații și coerențe), precum și evoluția sa în timp, se poate prezice orice evoluție posibilă a sistemului fizic.

În cele din urmă, coerențele sunt clasificate în funcție de frecvența lor de evoluție proprie $(E-E')/h$. Distingem:

- coerențe Zeeman în starea fundamentală $\sigma_{\mu\mu}$ - și în starea excitată σ_{mm} , când E și E' sunt două sub-niveluri Zeeman ale aceluiași nivel hiperfin;
- coerențe hiperfine σ^p sau $\sigma^{\mu\kappa'\mu'}$ (în starea fundamentală) și σ^p , F_m sau $\sigma^{\mu\kappa'\mu'}$, $F'm'$ (în starea excitată) când E și E' sunt niveluri hiperfine diferite.

Aceste două tipuri de coerențe sunt numite coerențe de radio-frecvență, deoarece frecvențele lor aparțin domeniului de radio-frecvență.

Dacă $|E\rangle$ aparține stării fundamentale și $|E'\rangle$ la o stare excitată legată de $|E\rangle$ printr-o tranziție electric-dipol, acestea se numesc coerență optică. O coerență optică necesită ca fazele de vibrație ale oscilatorului să nu varieze aleatoriu de la un atom la altul, adică atomii să fie excitați de o undă de lumină coerentă (radiație laser).

În această carte ne interesează coerențele de radiofrecvență (adică existența unor cantități transversale globale în starea fundamentală sau excitată). Acestea pot fi evidențiate prin efectele lor asupra luminii fluorescente, L_f , și asupra luminii absorbite, L_a .

2.2.2.2. Scurtă descriere a noii rezonanțe magnetice

observată în pomparea optică transversală

Într-o configurație experimentală ca cea prezentată în Fig. 47, rezonanțe de tip Winter [110] nu mai sunt observate. Deoarece pomparea optică este acum în întregime transversală, ea populează în mod egal cele două sub-niveluri Zeeman $+ - \rightarrow$ și $- + \rightarrow$ ale 61^A

eu 2 20

starea fundamentală a Hg_{199} . Pentru $\omega_0 = (2n + 1)\omega$, câmpul magnetic de radiofrecvență H_Y induce întotdeauna tranziții între sub-nivelurile 1 și 2 Zeeman, dar deoarece populațiile celor două sub-niveluri sunt egale, numărul de tranziții care lasă un sub-nivel -nivelul este egal cu cel al tranzițiilor care sosesec și rezonanțe dispar.

În acest caz [111] apar noi rezonanțe, care au următoarele caracteristici esențiale:

- formează un spectru par, adică apar pentru $\omega_0 = \gamma H_Y = 2n\omega$ (n fiind un întreg pozitiv sau negativ);

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

73

- când H_Y crește, acestea suferă o deplasare radiativă către valori mai mici ale H_0 proporțional cu H_Y fără lărgire.

Astfel de rezonanțe sunt prezentate în Figurile 48 și 49; Fig. 48 corespunde $\omega_0 = 2 \omega$, iar Fig. 49 la $\omega_0 = 4 \omega$. Fiecare linie de rezonanță corespunde unei amplitudini date a lui H_i (marcată cu V_j). Pentru valori scăzute ale rezonanțelor apar în vecinătatea lui $\omega_0 = 2 \omega$ și respectiv $\omega_0 = 4 \omega$, în timp ce atunci când crește deplasările radiative

Fig. 47. – Pompare optică transversală. Schema schematică a dispunerii experimentale.

Fig. 48. – Curbele de rezonanță obținute cu pomparea optică transversală a Hg^{18} [111]. Amplitudinea modulației este 2ω .

apar fără creștere a semilățimii. Principalele caracteristici ale acestor rezonanțe [111], în comparație cu cele de tip Winter [110], sunt date în Tabelul 3. Noile rezonanțe [111] nu pot fi explicate în termeni de tranziții reale.

Există o analogie între aceste rezonanțe și cele care au loc într-un câmp magnetic modulată în amplitudine: câmpul magnetic H_r este paralel cu H_0 . Fotonii polarizați π poartă un moment unghiular zero de-a lungul H_0 și nu pot induce tranziții între cele două sub-niveluri Zeeman.

74

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Tabelul 3

Tip de spectru	Deplasare de radiație	Largire de radiație	Pompare optică
Rezonanțe de tip iarnă [110]	oddyesyes	longitudinal	
Rezonanțe de tip Haroche [111]	chiar și ne	transversale	

Fig. 50. – Realizarea pompei optice transversale pentru a obține un spectru de rezonanță complet $\omega_0 = \gamma H_0 = na$.

În pomparea optică transversală (Fig. 50), lumina absorbită sau reemisă de atomi poartă un spectru complet de rezonanțe pentru $\omega_0 = \gamma H_0 = na$ (n este un întreg pozitiv sau negativ sau zero). Când H_r crește, aceste rezonanțe nu suferă nici deplasări radiative, nici lărgiri. Ele au făcut obiectul mai multor studii teoretice și experimentale [192] – [197].

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

75

Între aceste rezonanțe și cele descrise mai sus [111] există următoarele similitudini:

- necesitatea unei pompari optice transversale;
- imposibilitatea interpretării în termeni de tranziții reale;
- absența lărgirii radiative.

2.2.2.3. Metode de producere a momentului magnetic transversal și a alinierii transversale

a) Metode indirecte. Metodele indirecte de producere a unui moment magnetic transversal și a unui aliniament transversal constau în crearea mai întâi a unui moment magnetic longitudinal M_z și apoi în transformarea acestuia parțial sau în întregime într-un moment transversal prin rezonanță magnetică. Un câmp magnetic de radiofrecvență $H_1 \cos \omega t$ de frecvență egală sau apropiată de frecvența Larmor $\omega_L = \gamma H$ trebuie aplicat perpendicular pe câmpul magnetic static H_z .

În aceste condiții, un observator situat în Sistemul de referință care se rotește cu viteza unghiulară ω va vedea în planul xOy un câmp fix H_x și un câmp $H' = H_z - \omega y$ de-a lungul Oz . Pentru un astfel de observator, atomul precesează în jurul rezultatului celor două câmpuri ortogonale și H_2 , care se numește câmpul efectiv, H_e . La rezonanță ($\omega = \omega_L$), $H'_z = 0$, iar H_e se reduce la H . Precesia unui impuls magnetic inițial M_z în jurul lui H_e produce o proiecție M_t în planul ecuatorial. O astfel de proiecție are de obicei o componentă paralelă cu H_y și o componentă perpendiculară pe H_y . Cu alte cuvinte, magnetizarea longitudinală este transformată în magnetizări transversale și M_t , făcând-o să se rotească în jurul câmpului efectiv din sistemul rotativ de referință. Dependența componentelor u și v de $\omega - \omega_L$ dă naștere unei curbe de dispersie și respectiv de absorbție, un maxim care apare în ultimul caz la $\omega - \omega_L = 0$.

– Aplicarea unui câmp magnetic de radiofrecvență pulsant. Momentul creat M_t și evoluția sa în timp pot fi studiate prin tehnica fasciculului încrucișat [198]. În experimentul lui C. Cohen-Tannoudji [40] momentul magnetic transversal M_t , de origine nucleară $I - I$, este creat în starea fundamentală $6450 - \text{Hg}^{199}$ de către longi-l 2 / / i \

pompare optică longitudinală pe componenta hiperfină $61^{\circ} I = - | \quad 63$

($I A \quad V_2$;

$F = -$, aceasta fiind excitată de o sursă de lumină care conține izotopul Hg^{204} .

2 J

Se utilizează o variație de timp de τ , așa cum se arată în Fig. 51, cu o durată de puise τ , mult mai mică decât timpul de relaxare. La rezonanță, ω este egal cu ω_L . La momentul $t = 0$ ($H_1 = 0$) avem $M_z = M_0$, și $M_t = 0$. Când se aplică câmpul F_1 , momentul de magnetizare M începe să se rotească în jurul lui H_y în planul zOy cu o viteză ω_1 . La sfârșitul lui atunci când unghiul de rotație este $\theta = \gamma$. Mișcările magnetizărilor M_z și M_t sunt derivate prin proiectarea mișcării lui M pe Oz și, respectiv, Oy .

1

2

Fig. 51. – Variația în timp a câmpului în experimente de relaxare.

Fig. 52. – Semnal de modulație în funcție de timp pentru optic Dumping of Hg199 [40];

amplificare de nodulare unități arbitrare) g 3 Semnal de modulație

Fig. 53. – Semnal de modulație ver-tice pentru pomparea optică a Hg189 [40]; $\theta = \pi$.

Fig. 54. – Semnal de modulație în funcție de timp pentru pomparea optică a Hg199 [40]; întreruperea bruscă a Hv

Fig. 55. – Amplitudinea modulației în funcție de ΔV pentru pomparea optică a Hg199 [40].

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

Cu un puls adaptat astfel încât $\theta = \pi$, fenomenul tranzitoriu care implică M_z este prezentat în Fig. 52. Rețineți că la $t = 0$, $M_z = 0$; M_z se ridică în timpul ascensiunii de la zero la M_z ; apoi, după ce pușul dispăre, M_z revine la valoarea sa de echilibru, adică la zero cu o constantă de timp τ_2 (precesiune liberă). Datorită frecvenței foarte înalte de modulare, mișcările de la loc la loc nu pot fi observate. Pata acoperă intervalul de măsurat într-un model continuu.

Fig. 56. – Dispunerea experimentală utilizată pentru pomparea optică a Hg199; pentru detectarea rezonanței se folosește un fascicul optic secundar [40].

L_1, L_2 – lămpi de excitație; O – celi de rezonanță magnetică; C – fotomultiplicator; l – lentile optice; P, P' – polarizatoare; F – filtru Hg λ ; A – atenuator optic.

În cazul unui puls pentru care $\theta = \pi$, obținem fenomenul tranzitoriu reprezentat în Fig. 53. Momentul longitudinal M_z este inversat, trecând prin orientarea transversală intermediară care este marcată de un semnal scurt de modulație. Acolo unde un câmp de radiofrecvență este aplicat continuu pe un interval de timp și apoi întrerupt brusc, se obține fenomenul tranzitoriu prezentat în Fig. 54. Magnetizarea transversală rămâne constantă până când H_r este brusc întreruptă, când începe să scadă din cauza fazei. pierderea de coerență a atomilor în precesiune liberă.

– Aplicarea continuă a unui câmp magnetic de radiofrecvență. Figura 55 prezintă un set de curbe de rezonanță magnetică reprezentând amplitudinea modulației de absorbție a fasciculului 2 în funcție de $\Delta\nu = \nu - \nu_0$. Configurația experimentală este prezentată în Fig. 56. Fiecare curbă din Fig. 55 corespunde unei intensități specifice de H_r a câmpului magnetic de radiofrecvență. Deoarece detecția utilizată nu este în fază cu câmpul magnetic de radiofrecvență, semnalul de modulație înregistrat este proporțional cu $M(\nu)$. Curbele din Fig. 55 prezintă următoarele caracteristici:

– pentru valori mari ale H_r , curbele de rezonanță magnetică prezintă un turnover. Nu este o cifră de afaceri de tip Majorana-Brossel [60], [68], deoarece doar două sub-niveluri Zeeman există în starea fundamentală. Cifra de afaceri se datorează faptului că, pentru un domeniu puternic H_r , cel

78

OPTICĂ, METODA DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

curba de dispersie $M(\nu)$ distruge curba de absorbție și fiecare curbă de rezonanță din Fig. 55 este

$M(\nu) \propto V(\nu)$;

– când curba de rezonanță prezintă un turnover, amplitudinile celor două maxime nu depind de H_r :

– la rezonanță ($\omega = \omega_0$) amplitudinea depinde de H_x așa cum se arată în Fig. 57

Smochin. 57. – Amplitudinea semnalelor de rezonanță ($\omega_0 \approx \omega_0$) față de câmpul de radiofrecvență ν [40].

Fig. 58. – Semnale în fază și în cuadratura cu câmpul magnetic [40]

Dacă folosim o metodă de detecție sincronă (detector sensibil la fază) pentru a separa componentele $M(\nu)$ și $V(\nu)$ în fază și în cuadratura cu câmpul de radiofrecvență, obținem curba de dispersie pentru M și curba de absorbție pentru V (Fig. 58).

Exemplele de mai sus subliniază interesul și versatilitatea tehnicilor de modulare cu fasciculul încrucișat în investigarea diferitelor aspecte ale rezonanței magnetice. Metoda optică permite, de asemenea, să se obțină aceleași rezultate ca și în cazul metodelor radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență, necesitând doar cantități mici de substanță (10^{12} atomi cm^{-3}).

b) Metode directe. Metodele directe de producere a coerențelor atomice (adică orientarea sau alinierea atomică transversală) se bazează pe o excitație pură π , σ^+ sau σ^- .

PRINCIPII ESTE DE METODE DE REZONANȚA MAGNETO-OPTICĂ

79

– Excitație optică prin fascicul strâns transversal într-un câmp magnetic slab (efectul Hanle [199]). Luați în considerare cazul în care fasciculul de lumină de excitație este polarizat circular, inducând un moment magnetic în atom fie prin absorbție directă în starea excitată, fie prin absorbție urmată de reemisie (pompare optică) în starea fundamentală (Fig. 59). Un fascicul de lumină polarizată circular care se propagă de-a lungul axei Ox

Fig. 59. – Schemă schematică a excitației optice prin fascicul de lumină transversal într-un câmp magnetic slab (efectul Hanle).

Fig. 60. – Evoluția în timp a componentelor M_x și M_y ale momentului magnetic, pentru anumite valori relative ale $\omega\tau$.

produce în atomii (situați în celi de rezonanță situați în 0) un moment magnetic M_x paralel cu axa de propagare a fasciculului. Sub influența unei excitații continue a luminii și a relaxării, M_x ia valoarea în regim staționar atunci când $H_0 = 0$. Când un câmp slab $H_0 > 0$ este aplicat de-a lungul Oz , precesează în jurul axei Oz cu o viteză unghiulară $\omega = \gamma H_0$. În același timp, datorită relaxării, M_x scade în funcție de $e^{-t/\tau}$ scăzut, τ fiind constanta de amortizare (adică durată medie de viață a unui nivel excitat sau timpul de relaxare a stării fundamentale a atomilor). Precesia momentului transversal indus pentru diferite valori ale $\omega\tau$ este prezentată în Figura 60.

80

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Precesia momentului M în planul ecuatorial scade componenta M_x de-a lungul axei Ox și creează o proiecție de-a lungul Oy :

$$M_x = \frac{M_0}{1 + (\omega\tau)^2},$$

$$M_y = M_0 \omega\tau / (1 + (\omega\tau)^2)$$

$$(2,29)$$

$$M_z = M_0 - M_y^2 / M_x,$$

$$\omega\tau$$

$$M_x = \frac{M_0}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$(2,30)$$

Prin urmare, în termeni de H sau $\omega = \gamma H_0$, urmează o curbă de absorbție și AÇ una de dispersie.

Curbele obținute asupra momentului nuclear în starea fundamentală a lui $Cd111$ [200 cu $Cd111$ 2288 Å rezonanță Ene sunt reprezentate în Fig. 61 Momentul M_x este detectat de fasciculul de pompare însuși care, după Traversarea celi de rezonanță, cade.

Fig. 61. – Dependența componentelor M_x și M_y ale momentului magnetic de H_0 [200].

pe un fotodetector. Rmomentul M_y este detectat de un fascicul Eight auxiliar de intensitate redusă care se propagă de-a lungul Oy și trece prin a. analizor circular introdus între celi de rezonanță și fotodetector. Detectarea se poate face atât pe lumina fluorescentă, cât și pe lumina absorbită.

În concluzie, amintim:

- experimentul Hanle este un caz particular de fenomene de coerență legate de intersecția nivelurilor atomice [201], [202], adică cazul când intersecția nivelului atomic are loc pentru $H_0 \rightarrow Q$;
- experimentul de rezonanță magnetică detectată optic poate fi interpretat ca un efect Hanle în sistemul de referință rotativ [203].
- Excitarea prin intermediul unui fascicul de electroni care se propagă perpendicular pe direcția unui câmp magnetic slab $H(>)$. Pentru a determina durata medie de viață a diferitelor niveluri excitate ale atomilor He, Hg și K, Pébay-Peyroula [204] a folosit un electron fasciculul perpendicular pe câmpul H_0 pentru a excita atomii. În acest fel s-a obținut un efect de aliniere transversală (de-a lungul axei Ox , cu condiția ca viteza electronilor să fie paralelă cu axa Ox) ceea ce duce la o polarizare a luminii emise. Datorită prezenței câmpului magnetic extern H_0 , apar efecte de depolarizare ca în experimentul Hanle, guvernat de relația

$$P = P_0 - \dots - 1$$

$$1 - 4 - (2\omega\tau)^2$$

$$(2,31)$$

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

81

Măsurătorile depolarizării magnetice realizate astfel trebuie completate cu măsurători de rezonanță magnetică pentru a evidenția proprietățile unui anumit nivel fără nicio ambiguitate, deoarece, datorită efectului de cascadă, coerența ar putea fi transferată de la un nivel la altul.

- Excitație optică pulsată sau modulată în lumină transversală. Această metodă concepută pentru stările fundamentale a fost sugerată pentru prima dată de Bell și Bloom [205], care i-au verificat eficiența pe stările fundamentale ale atomilor lui Cs și Rb și pe 2^1S metas-table stqte a lui He4. Pomparea este realizată de un fascicul transversal Ox polarizat circular. Câmpul H_0 este aplicat de-a lungul axei Oz (Fig. 62). Lumina de pompare este modulată la frecvența ω apropiată de ω_X . Prin pompare transversală se creează deci o magnetizare totală $\langle M \rangle$ care se rotește în planul xOy cu frecvența ω_X în interiorul celi de rezonanță. Modulul acestei magnetizări atinge vârful când $\omega = \omega_X$, ard este semnificativ doar dacă $(\omega - \omega_X) \theta_2 < 1$.

Fig. 62. – Excitație optică pulsată în lumină transversală.

În cazul unei excitații optice pulsate, un impuls scurt de lumină induce în colecția de atomi un moment slab M_x , care precedă în jurul axei Oz cu $\frac{1}{2} \pi$

o viteză unghiulară $= \gamma H$, iar periodic $T = \frac{2\pi}{\gamma H}$ – se orientează de-a lungul Ox

axa Ox .

Dacă rata de repetiție a pușilor luminii este corect ajustată (permițând un anumit interval de timp T între puși), momentele induse succesiv vor fi în fază și se vor adăuga într-un rezultat intens care precede în planul ecuatorial. Acest lucru poate fi detectat prin modularea intensității unui fascicul care se intersectează care se propagă de-a lungul axei Oy .

Dar dacă perioada pușilor luminoase este diferită de T , momentele induse succesiv vor fi defazate unele față de altele și rezultatul lor va fi foarte slab.

Kastler [206] a sugerat aplicarea acestei metode la nivelurile atomice excitate, folosind un aranjament geometric similar cu cel din experimentul lui Hanle (Fig. 59). Câmpul magnetic constant este orientat de-a lungul axei Oz , iar atomii sunt iradiați de linia de rezonanță polarizată circular, al cărei fascicul este îndreptat de-a lungul Ox în planul ecuatorial și induce un moment magnetic transversal M_t în colecția de atomi. Iluminarea este pulsată și câmpul este astfel încât $\gamma H \tau \gg 1$.

Atât în cazul stărilor de bază, cât și al stărilor excitate, se obține o curbă de rezonanță care atinge vârful la $\omega = \omega_0$ și având o jumătate de lățime $\Delta\omega = 2\tau^{-1}$. Dacă pușii de lumină sunt polarizați liniar, este indusă o aliniere rotativă în colecția de atomi care

82

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

se manifestă printr-o modulație la frecvența $2\omega_0$ a polarizării unui fascicul care se intersectează fie în absorbție, fie în fluorescență.

– excitație transversală de electroni pulsată sau modulată. Problema modulării excitației luminii este una dintre dificultățile metodei anterioare. Această dificultate este evitată dacă, în loc de a excita atomii prin puși ușoare, se folosește excitarea electronilor pulsați a atomilor. În acest caz, pentru a induce o aliniere transversală în stările excitate ale atomului, electronii sunt propagați perpendicular pe câmpul magnetic static H_0 (adică bombardamentul transversal cu electroni [76], [207]). Fasciculele de electroni sunt ușor de modulat prin varierea tensiunii de accelerare a electronilor. Rezonanța are loc în momentul în care frecvența pulsului de electroni este egală cu frecvența Larmor. Această metodă este destul de avantajoasă în comparație cu metoda dublei rezonanțe deoarece puterea necesară de radiofrecvență este mult mai slabă.

Folosind o astfel de metodă, Pebay-Peyroula et al. [208] Am studiat nivelurile $43/^{11}\text{Zn}$, 63F4Hg , 63P2Hg și 33P0 i 2 He . În ultimul caz, detectarea a fost efectuată pe liniile $33\text{P0ili2} - 23\text{Si}$ (3888 Å).

– Excitația optică transversală într-un câmp modulată Se poate crea o cantitate transversală prin excitația optică transversală (perpendiculară pe câmpul magnetic) a atomilor în cadrul unui celi de rezonanță situat într-un câmp magnetic $H_z - H_0 + H_x \cos \omega Z$. Într-un astfel de experiment se adaugă un câmp magnetic de radiofrecvență $H_x \cos \omega Z$ paralel cu câmpul magnetic static H_0 . Dacă fasciculul de excitație este polarizat circular, se creează un moment magnetic transversal, în timp ce atunci când fasciculul este polarizat liniar (vectorul său electric existent în planul xOy perpendicular pe câmpul H_0) se obține o aliniere transversală.

Această metodă a fost folosită pentru prima dată de Alexandrov [192] și latei de de Favre și Geneux [193]. Recent, Polonsky și Cohen-Tannoudji [194] – [196] au expus o teorie detaliată a acestui efect, arătând că rezonanța stării fundamentale poate fi detectată pe lumina absorbită, în timp ce rezonanța stării excitate poate fi detectată pe reemis. ușoară.

Producerea unui astfel de moment transversal poate fi explicată după cum urmează: excitația optică continuă creează uniform un moment magnetic care formează o precesie Larmor. Când câmpul magnetic H_z este constant (și viteza precesiei Larmor este, de asemenea, uniformă), momentul M_x este afișat uniform în planul ecuatorial, astfel încât rezultatul său să iasă. Dacă se modulează frecvența Larmor, se va modula și distribuția unghiulară în planul ecuatorial, mărimea vectorului moment având un maxim atunci când viteza de precesiune Larmor este minimă și invers. De fiecare dată când frecvența de modulație se apropie fie de frecvența Larmor în câmpul H_0 , fie de un submultiplu al acelei frecvențe, va rezulta un moment $\langle M_x \rangle$ diferit de zero. Henee, rezonanțe vor fi observate la frecvențele $\omega =$, unde $n = 1, 2, 3, \dots$

n

Jumătățile acestor rezonanțe nu depind de amplitudinea câmpului magnetic de radiofrecvență H_Y , ci depind direct de rata proceselor de relaxare. Din această cauză, mărimile care caracterizează procesele de relaxare pot fi determinate printr-un astfel de experiment. Figura 63 prezintă rezultatele obținute astfel de Polonsky și Cohen-Tannoudji cu privire la semilățimile stării fundamentale ale $\text{Hg}199$.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

83

Dacă același experiment este efectuat cu P_f perpendicular pe H_0 , curbele de rezonanță care apar atunci când H_λ este maxim vor fi de 1000 de ori mai largi. Paralelismul dintre câmpul constant H_0 și câmpul alternant $\cos \omega t$ poate fi asigurat într-un unghi mai mic de un minut.

Fig. 63. – Dependența semilățimii liniilor de rezonanță magnetică de câmpul H_v [195].

2.2.3. Metode de detectare a orientării optice a atomilor și nucleelor în statele fundamentale

În pomparea optică, atomii sunt orientați sau aliniați de lumină. Modificările populației produse de procesul de pompare pot fi înregistrate prin semnale optice. Diferitele metode sunt:

- variația intensității fasciculului direct de pompare transmis prin vapori;
- modificările intensității sau ale gradului de polarizare ale luminii de rezonanță sau fluorescențe emise la unghiuri strânse față de fasciculul incident;
- modificările unui fascicul de lumină secundar, diferit de fasciculul primar, și transmis prin vapori.

2.23.1. Măsurarea intensității sau a stării de polarizare a unui fascicul direct transmis de atomi orientați sau aliniați optic

Lumina a cărei frecvență se potrivește cu rezonanța optică este absorbită în vapori de atomii din diferite sub-nivele ale stării fundamentale. Probabilitatea ca un atom de vapori să absoarbă lumina este:

$$e^{-\mu} = e^{-\mu_0}$$

$$\beta = - \ln \frac{I}{I_0} = - \mu_0 L, \quad (2.32)$$

$\mu_0 = N \sigma$

unde P_{ks} este probabilitatea trecerii de la k la s , n este numărul de atomi pe unitate de volum și n_k - numărul de atomi (densitatea populației) unui nivel al stării fundamentale.

Absorbția luminii este sensibilă la modificări ale densității populației n_k a nivelurilor izolate, astfel încât intensitatea luminii care trece prin camera de absorbție trebuie să se modifice atât în procesul de pompare optică, cât și în momentul rezonanței. Acest lucru se datorează tranzițiilor induse între sub-nivelurile stării fundamentale de câmpul magnetic de radiofrecvență P_f . Putem estima astfel gradul de orientare al atomilor observând modificările intensității luminii care trece prin

84

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

celi de rezonanță. Când gradul de orientare al atomilor crește, vaporii din celi de rezonanță devin mai transparenți la radiația de rezonanță optică.

Gradul de orientare al atomilor se poate constata și prin studierea polarizării luminii transmise prin rezonanța celi, gradul de polarizare fiind definit de

— $3\sigma-1---3a-$

$3a + -H 3a-$

La găsirea M_z , lumina transmisă prin vapori este măsurată de un fotodetector (Fig. 64). Acesta este cazul particular al a

— \ _п. — \ spectru*

$2 / 2 /$

tranziție, ceea ce pare să fie cazul cu componenta hiperfină $I = - \rightarrow$

$\rightarrow F = -$ a liniei de rezonanță a izotopului Hg^{199} . Acesta este cazul structurii fine $Z \gg 1$ ($2S'1/2 \rightarrow 2P1/2$) liniilor de rezonanță ale atomilor alcalini.

Fig. 64. — Scheme schematice pentru realizarea pomparii optice longitudinale.

A. Cazul momentului longitudinal $M_z > 0$; b. Cazul momentului longitudinal $A_i - < 0$.

Pentru studiul proceselor de pompare optică și relaxare, Franzen [209] a introdus tehnica semnalelor tranzitorii. Variația în timp a intensității luminii transmise printr-un celi de vapori Rb iluminat brusc în momentul $t = 0$ de un fascicul de lumină $Z \setminus$ este prezentată în Fig. 65 [160–163], [210].

M_z , momentul transversal, poate fi evaluat și prin tehnica lui Dehmelt [132], care implică inversarea bruscă a câmpului magnetic continuu H_z . Momentul H_z urmează adiabatic direcția câmpului H_z și astfel își inversează direcția. Reversai este înregistrată printr-o scădere bruscă a luminii transmise, deoarece vaporii devin mai puțin transparenți decât în mod normal. sunt separate prin dispersie se poate aplica metoda de detecție diferențială.

Când se măsoară efecte foarte scăzute (de exemplu, o rezonanță de radio-frecvență produsă de schimbările mici ale populației), se poate folosi o modulație de frecvență joasă, combinată cu un amplificator de bandă îngustă și un detector de blocare. Cu această tehnică (datorită unui raport semnal-zgomot îmbunătățit) pot fi înregistrate modificări de intensitate de 10^{-4} din lumina detectată.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ OPTICĂ MAGNETO

85

2.2.3.2. Observarea radiației de rezonanță emisă în dreapta

unghiuri pe direcția fasciculului de lumină de pompare

Polarizarea sau alinierea într-o colecție de atomi afectează și lumina emisă prin rezonanță optică sau lumina fluorescentă. În primele experimente de pompare optică longitudinală făcute de grupul de la

École Normale Supérieure din Paris, intensitatea și starea de polarizare a luminii de rezonanță optică au fost studiate pentru a descoperi efectele orientării atomice (Fig. 66). Tehnica folosind pola-

Fig. 65. – Intensitatea luminii transmise σ_+ în funcție de timp.

Fig. 66. – Aranjament experimental pentru pomparea optică longitudinală.

S – sursă de lumină; L – timpuri optice ; P – polarizator; ----piate subțire sfert de undă; O –

4

rezonanțe celi; Ftc – filtru π ; Ftj – un filtru; f – fotomultiplicatoare ; 2π , – câmp magnetic continuu.

Rizarea luminii de rezonanță reemisă poate fi aplicată numai la pomparea optică în vapori puri. Dacă celi de rezonanță conține un gaz tampon de înaltă presiune, coliziunile vor egaliza populațiile sub-nivelurilor Zeeman ale stării excitate și lumina de rezonanță nu va fi polarizată. Astfel, în acest caz, tehnica de polarizare nu poate fi utilizată [60]. Precesia liberă sau forțată a mărimilor transversale conduce la modularea luminii de rezonanță optică [211].

Aliniamentele longitudinale sau transversale produse de excitația electronilor pot fi detectate din polarizarea și modularea intensității radiațiilor reemise.

2.2.3.3. Utilizarea unui fascicul de lumină secundar pentru a detecta orientarea atomică

Datorită orientării sau alinierii atomilor de-a lungul axei Oz, vaporii din celi de rezonanță capătă proprietatea de anizotropie optică. Acest lucru poate fi găsit din efectul Faraday paramagnetic pentru propagarea luminii paralelă sau aproape paralelă cu axa Oz. Un astfel de efect a fost demonstrat de Gozzini [101] și poate fi folosit pentru a măsura magnitudinea polarizării atomice (Fig. 67). Direcția de rotație Faraday depinde de semnul diferenței de frecvență $\omega - \omega_0$.

86

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

În 1957 Dehmelt [132] a conceput tehnica fasciculului transversal pentru detectarea unui moment magnetic transversal. (Fig. 68). Presupune trimiterea fasciculului transversal perpendicular pe câmpul magnetic Hz și către fascicul care efectuează pomparea optică. Astfel, dacă fasciculul transversal are direcția axei Ox, la trecerea prin ansamblul de atomi creează un moment transversal M_t procesând în planul xOy Componenta acestui moment transversal de-a lungul axei Ox variază în funcție de ecuația $M_x = M_t \cos \omega t$.

Fig. 67. – Aranjament experimental pentru a arăta pomparea optică prin rotație Faraday [101].

Slt S, – surse de lumină ; C – rezonanțe celi ; Nu N,, N, – polarizing niçois ; R – detector.

Fig. 68. – Aranjament experimental de tip Dehmelt [132], utilizat în pomparea optică.

Momentul M_x acționează asupra fasciculului care se propagă de-a lungul Ox , în același mod în care momentul M_z acționează asupra fasciculului de lumină care se propagă de-a lungul Oz . Dacă fasciculul secundar este polarizat circular, precesia momentului transversal care face ca M_x să alterneze va duce la o variație sinusoidală a coeficientului de absorbție a vaporilor. Astfel, intensitatea fasciculului secundar va fi modulată la frecvența de precesiune a momentului M_t . Datorită tehnicilor electronice actuale, componenta ca a semnalului fotodetectorului este amplificată și trimisă la un detector sensibil la fază pentru a obține un semnal excelent pentru raportul de zgomot.

Pentru a evita pomparea optică de către fascicul transversal (fascicul secundar), polarizatorul circular este situat între celi și fotomultiplicator. Atât când polarizatorul circular se află între sursa de lumină și celi de rezonanță, cât și când se află între celi de rezonanță și fotomultiplicator, intensitatea fasciculului secundar este păstrată.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

87

scăzut în raport cu fasciculul de lumină primar pentru a produce cea mai mică perturbare posibilă asupra stării de vapori datorită fasciculului de detectare. Reamintim că există cazuri când fasciculul transversal (fascicul secundar) trebuie să intervină pentru a modifica starea de vapori. Atunci intensitatea fasciculului secundar este comparabilă cu cea a fasciculului primar.

Alinierea atomilor de-a lungul axei Oz (sau polarizarea unei stări de $J > s \ll y_j$) produce o birefringență a mediului pentru propagarea luminii pe o direcție normală cu Oz . În acest caz, rotația Faraday se va schimba și ea direcția). cu schimbarea semnelui diferenței de frecvență $\omega - \omega_0$, astfel de birefringență poate fi utilizată pentru a măsura gradul de aliniere al atomilor. Manuel și Cohen-Tannoudji [102] au folosit efectul Faraday paramagnetic într-o direcție perpendiculară pe câmpul, care furnizează semnale modulate la frecvența Larmor și permite detectarea rezonanței magnetice. Această metodă este convenabilă pentru studiul relaxării termice.

2.3. Încrucișarea și anti-încrucișarea nivelurilor atomice

Primele studii au fost făcute în urmă cu 30 de ani de polarizare a luminii fluorescente emise de un nivel excitat atunci când două dintre subnivelurile sale sunt distanțate de o separare de energie mai mică decât lățimea naturală a stării excitate [212], [213]. Experimental, acest studiu a fost aplicat la momentul respectiv doar efectului Hanle [54], adică cazul degenerării a două sub-niveluri Zeeman într-un câmp magnetic zero.

În 1959 s-au observat efecte similare într-un câmp magnetic diferit de zero [214] și s-a sugerat aplicarea lor în spectroscopie. Această metodă permite măsurători foarte precise ale distanțelor structurilor fine și hiperfine pentru un număr semnificativ de elemente.

2.3.1. Primul experiment privind trecerea la nivel atomic

Primul experiment privind trecerea la nivel atomic a măsurat separarea nivelurilor $23P_1$ și $23P_2$ de heliu [214]. Structura experimentală este prezentată în Figura 69. Un celi de absorbție (C) care conține He este supus unei descărcări slabe care produce continuu atomi de He în starea metastabilă $23S_1$. Acest celi este situat într-un câmp magnetic H_0 și iluminat de o lampă He (L). Un detector de sulfură de plumb (D) este utilizat pentru a observa linia He $\lambda = 10830,34 \text{ \AA}$ ($3^3P_0 \rightarrow 1^2S_0$). Variind câmpul magnetic H_0 , modificăm intensitatea liniei $\lambda 10830,34 \text{ \AA}$. Valorile câmpului magnetic H_0 care produc variații ale intensității luminii corespund traversării unor niveluri de energie din starea $23P$ (Fig. 70). Semnalele primite de detector, indiferent de forma lor, prezintă următoarele caracteristici:

- singura modificare are loc în distribuția unghiulară a luminii fluorescente, în timp ce intensitatea totală reemisă rămâne constantă. Rezultă că dispozitivul prezentat

88

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

din fig. 69 este nepotrivit. Deoarece doar lumina fluorescentă este afectată, detectorul trebuie plasat perpendicular pe fasciculul de iluminare;

- jumătatea lățimii liniilor observate este, în cele mai simple cazuri, egală cu 2Γ , unde Γ este lățimea naturală a stărilor excitate. Linia este trasată în funcție de distanța dintre cele două niveluri de energie de încrucișare. Chiar și în cele mai complicate

Fig. 69. – Aranjament experimental utilizat în primul experiment de încrucișare la nivel atomic [214].

L – lampă cu heliu ; C – celi care conțin o slabă descărcare de He; Lit L, – lentile optice; D – detector PbS; O – oscil-lograf cu raze catodice.

cazurile în care amenda pare mai degrabă arbitrară pentru definirea unei semilățimi, acest stil rămâne de ordinul 2Γ ;

- nu apare nici un semnal la Trecerea nivelurilor fer care $\Delta n_1 = n_2 - m_2 \geq 3$. În funcție de polarizarea fasciculelor de lumină utilizate, se observă Încrucișarea nivelurilor fer care $\Delta m = 2$ sau $\Delta m = 1$ (Fig. 70);

- Conform teoriei Wigner și von Neumann [215], nicio încrucișare nu poate apărea în principiu pentru $\Delta m = 0$

Fig. 70. – Schema grotriană a nivelurilor atomice 3Sb 3P₂, 3Pb 3P₀ ale He în câmp magnetic.

2.3.2. Fenomenul la nivel atomic

Trecere

Încrucișarea nivelurilor atomice are loc atunci când două niveluri ale unui atom sunt excitate de absorbția aceluiași foton. Cele două niveluri sunt excitate coerent, astfel încât se obține o anumită distribuție unghiulară în fluorescența de rezonanță emisă de atomi. Schimbarea rezonanță a fluorescenței are loc numai pentru încrucișarea nivelurilor (F, n_i) și (F', m') pentru care $0 < m - m' < 2$. Direcțiile fasciculelor de excitație și detectate, de asemenea întrucât polarizarea lor este determinată de această condiție.

Intensitățile câmpului magnetic pentru care nivelurile atomice se încrucișează depind de constantele structurii fine și hiperfină și de factorul Lande al stării excitate.

Considerăm un atom cu un singur nivel al solului $| \mu >$ și două niveluri excitate $| m_1 >$ și $| m_2 >$ (Fig. 71) și presupunem că $| \mu >$ și $| m_2 >$ poate trece la aplicare

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

89

un câmp magnetic extern H. Intensitatea luminii emise când cele două niveluri $| m_1 >$ și $| m_2 >$ sunt degenerate este

$$(\hat{e}, ex) = \frac{1}{g\mu_B} \langle T_{\mu} / \mu_B \rangle M_i | 2 \rangle$$

Unde

% . ,

este polarizarea fasciculului absorbit, polarizarea fasciculului emis,

$$\mu_T = \langle \mu | ID | m \rangle,$$

$$g_{nm} = \langle \mu | ex | \mu | m \rangle,$$

(2,33)

(2,34)

Fig. 71. – Diagrama schematică care ilustrează trecerea la nivel atomic.

D fiind operatorul dipol electric redus la partea sa unghiulară. Când se elaborează relația (2.33) și se introduc următoarele notații,

$$*0 = | 2 + g_{m,i} | 29(2,35)$$

$$\tilde{A}_g = f_{im} / * \tau_r g_{m,ii} S_{mil} \cdot * \quad (2.36)$$

primim

$$R(1, *) = R_0 + A_s + A^*, \quad (2,37)$$

unde $A_s + A^*$ este semnalul de trecere când nivelurile $|m_1\rangle$ și $|m_2\rangle$ sunt pe deplin

degenerat.

Când nivelurile $|m_1\rangle$ și $|m_2\rangle$ sunt doar parțial degenerați [216], [217], atunci (2.37) devine:

$$R(e^{-\omega\tau}) = R_0 + (A_s - A_i) \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} + (A_s + A_i) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.38)$$

$$1 + (\omega\tau)^2$$

unde τ este durată medie de viață a statelor $|m_1\rangle$ și $|m_2\rangle$

$$E_m, \dots, E_n,$$

$$\omega = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$$

\hbar

90

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Teoria trecerii la nivel a fost conturată de Franken [216]. Rose și Carovillano [217] au dezvoltat teoria trecerii la nivel, aplicând-o la cazul special de structură fină și lumină nepolarizată. Zastavlenko și colab. [218] au sugerat utilizarea metodei trecerii la nivel atunci când câmpurile magnetice și electrice sunt aplicate simultan. Trebuie adăugat că trăsăturile esențiale ale efectului de trecere la nivel au fost menționate de Breit [212]. Recent, Lasilla [219] a elaborat o descriere consistentă a efectului încrucișării și antiîncrucișării nivelurilor atomice, Rezultatele teoriei încrucișării la nivel atomic sunt prezentate în Capitolul 6.

Încrucișarea la nivel atomic este importantă din două puncte de vedere: în primul rând, interpretarea fundamentalis-ului mecanicii cuantice (principiul suprapunerii stărilor cuantice); în al doilea rând, acest efect reprezintă o nouă metodă de spectroscopie pentru măsuri precise ale structurii fine și hiperfină.

2.3.3. Anti-încrucișarea nivelurilor atomice

În timpul unui experiment de trecere la nivel atomic de Eck, Foldy și Wieder [219] pentru a găsi structura hiperfină a $^2\text{P}_{1/2}$, a fost observat un semnal care nu a putut fi atribuit unei treceri la nivel. Acest semnal, care a fost observat în lumină incoerentă, a fost explicat inițial ca o orientare greșită accidentală a unui polarizator. Astfel de semne au fost întâlnite atunci când a fost implicată o structură hiperfină a nivelului energetic considerat.

Deoarece spinul nuclear al Li^7 este $I = \frac{3}{2}$ -> fiecare nivel este împărțit în patru smgle paralele 2

subnivele (Fig. 72). Valorile lui m_j și m_j indicate în partea stângă a Fig. 72 arată că anumite perechi de niveluri de încrucișare au aceeași valoare a lui m_p ($m_p = m_j - m_i$). Fenomenul de anti-încrucișare apare atunci când două sau mai multe niveluri cu același m_p , în loc de Crossing, se resping din cauza unei perturbații hiperfine care implică elemente de matrice nediagonală [190] ($7 \frac{1}{2} - 4 - I - J \quad 4 -$

în cazul unei structuri hiperfine obișnuite). Departate de un astfel de punct de respingere, statele energetice sunt practic pure $|m_{pj} \rangle$. State, iar în punctul de anti-încrucișare partea nediagonală a perturbației cuplează puternic aceste stări diferite dacă au aceeași valoare a $m_p = m_j - m_i$. Atunci, evident, elementele matricei ale lui H , D și H , în funcție doar de valorile m_j , va suferi variații importante pentru valoarea câmpului H_0 corespunzător antiîncrucișării nivelurilor atomice. Astfel de variații vor apărea în lumina fluorescentă, permițând astfel observarea anti-încrucișare a nivelurilor atomice. Dacă separarea dintre două astfel de niveluri de respingere este mai mare de $2V$ (Fig. 73), putem trage următoarele concluzii [190], [219]:

- se obține o nouă configurație a nivelului de energie care, conform teoriei Wigner și von Neumann [215], nu mai prezintă o Trecere la nivel (Fig. 73);
- apare o probabilitate de tranziție între cele două niveluri care determină semnalul observat.

Să $|m_j \rangle$ și $|m'_j \rangle$ să fie subnivele ale două niveluri diferite de structură fină, fiecare dintre cele două niveluri având o structură hiperfină. În regiunea de decuplare ZJ (valoarea J_0 pentru care unul are efectul Back-Goudsmit) ambele $|m_j \rangle$ și $|m'_j \rangle$ nivelurile sunt parțial împărțite în seturi de $|m_j, m_p \rangle$ și $|m'_j, m'_p \rangle$ subnivele respectiv, subnivelurile fiecărei mulțimi fiind paralele între ele. Cele două sub-niveluri resping fiecare

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

91

altele în timp ce funcțiile lor de undă sunt amestecate. Astfel, dacă prin excitație optică se populează selectiv nivelul $|m_{jm_i} \rangle$, polarizarea luminii fluorescente este caracteristică emisiei începând de la acest nivel, cu excepția regiunii de lângă anti-traversare unde emisia provine de la nivelul $|m'_j, m'_j \rangle$ este de asemenea prezent. Când câmpul magnetic H_0 se modifică, semnalul detectat este exprimat în termeni de Δ (Fig. 73), fiind proporțional cu [219]:

$$I \propto K |2\Gamma|$$

$$\Gamma \propto |2\Gamma|^{24-D/2}$$

X [sunt eu Smu I2 – eu SwiVl2]»

(2,39)

Fig. 72. – Anti-încrucișarea nivelurilor atomice.

Fig. 73. – Anti-încrucișarea nivelurilor atomice. Cantități implicate în fenomenul de antiîncrucișare a nivelurilor atomice.

unde f și g sunt date de (2.34) și Γ este semilătimea naturală presupusă a fi egală pentru cele două niveluri. În derivarea relației (2.39) am neglijat variația lentă a fundalului datorită modificărilor elementelor matricei f și g în funcție de câmpul static.

În sfârșit, amintim că, conform teoriei încrucișării la nivel atomic referitoare la structura fină și hiperfină [190], [220], o anti-încrucișare corespunde unei degenerații rupte de cuplarea hiperfină a două niveluri de încrucișare $|m_j m_j m_p\rangle$ și $|m'_j m'_j m'_F\rangle$. Henne, lângă $H_0 = 0$, structura hiperfină este un caz particular de anti-încrucișare și este generalizată printr-o anti-încrucișare într-un câmp arbitrar, la fel cum efectul lui Hanle este generalizat prin trecerea la nivel pentru un câmp arbitrar.

Caracteristicile fenomenului anti-încrucișare apar din posibilitatea de a prezice o deplasare a nivelurilor de energie în vecinătatea unei anti-încrucișări, un semnal optic suprapus intensității luminii fluorescente și o posibilitate de modificare a populațiilor din statele fundamentale. Prin urmare:

– deplasarea nivelurilor energetice este legată fie de structura hiperfină, fie de structura fină în funcție de cuplarea investigată: IJ sau respectiv LS. După observarea acestui efect, a fost posibil să se utilizeze traversarea la nivel atomic pentru

92

METODE OPTICĂ OT SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

măsurători ale structurii fine și hiperfine [220]. În general, pentru anumite câmpuri este posibilă modificarea poziției trecerii la nivel;

– semnalul optic supus luminii fluorescente se observă pentru populația inegală a celor două niveluri de trecere atunci când acestea sunt excitate optic și când polarizarea fasciculului de detectare are o sensibilitate diferită la liniile care pleacă de la aceste două niveluri. Deci, polarizările pot fi incoerente, adică σ_+ , σ_- sau π pur. Condițiile de observare sunt exact aceleași ca pentru un semnal de rezonanță dublă. Rezultă aceeași linie de profil și, în special, aceeași lățime a semnalului anti-încrucișare (egal cu $2\Gamma_2 + |2V|$). Here semnalul anti-încrucișare este lărgit de perturbația care leagă cele două niveluri, în timp ce în cazul rezonanței duble semnalul este lărgit de câmpul magnetic de radiofrecvență Centrul semnalului de anti-încrucișare este poziționat la o valoare de $7/0$ pentru care $\Delta = 0$;

– în condițiile fenomenului anti-încrucișare, apar modificări în populațiile diferitelor subniveluri ale stării fundamentale [190 mav.

Din această caracteristică a fenomenului anti-încrucișare, s-a arătat [190] că eficiența pompării optice nucleare în câmpuri magnetice slabe devine maximă pentru $\Delta = 0$. S-a mai arătat că pentru un câmp H_0 corespunzător lui $\Delta = 0$ σ^+ pomparea este de 1,5 ori mai eficientă decât pomparea σ^- . Deci, a fost sugerată o posibilitate de pompare optică prin propagarea luminii nepolarizate paralel cu câmpul static H_0 ;

— în cazul antiîncrucișării a două niveluri excitate, unul dintre ele fiind metastabil [221], lumina reemisă de nivelul excitat nemetastabil $| \tau_r >$ apare ca o modulație amortizată cu o frecvență variind de la $|\Delta/2|$ la $2V$ când $|2V| \gg |\Delta/2|$

$\Gamma \backslash \quad / \Gamma \backslash$

$\Delta > 0$ și zero când $|2V| \sim \Delta$ și $\Delta = 0$. Astfel de modulație este $2J$ I_{2J}

analog cu tranzițiile de radiofrecvență observate în pomparea optică [105].

În cazul cel mai general al unui câmp magnetic de radiofrecvență Ω și normal la H_0 s-a dovedit [222] că pot fi obținute modificări importante în spectrul energetic. Astfel de modificări au fost observate [223] și acest efect se numește efect Autier-Townes.

2.3.4. Încrucișarea nivelurilor atomice într-un câmp electric

Khadjavi și colab. [224] a observat pentru prima dată trecerea la nivel atomic într-un câmp electric pur destinat studiului efectului Stark diferențial în al doilea nivel excitat al atomilor de metal alcalin. În alte lucrări [225], [226] parametrii Stark au fost determinați prin trecerea la nivel folosind câmpuri magnetice și electrice combinate. În ref. [224] s-a arătat că orice nivel de structură hiperfină se poate încrucișa pentru diferite câmpuri electrice E , nu numai pentru $S = 0$. Rețineți de la început că într-un astfel de experiment deplasarea nivelurilor datorată unui câmp electric este comparată cu structura hiperfină, și astfel structura hiperfină a stărilor excitate poate fi găsită prin determinarea experimentală a mărimii efectului Stark diferențial.

PRINCIPII ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

93

Fig. 74. — Semnale obținute din Crossing of atomic levels in an electric field [224].

e. Curba teoretică & pentru naturai dE

Rb (72,15 la sută Rb'' și 27,85 la sută Rb'), Rb 6'P,, ($\tau \sim 10^{-8}$ s). b. Semnalele de ieșire funcționează ca de câmp electric.

Valoarea termenului (MHz)

Fig. 75. – Dependența energiilor de nivel ale structurii hiperfine Rb85 de câmpul electric aplicat. Deviația comună a tuturor nivelurilor proporționale cu E_s a fost neglijată.

Fig. 76. – Aranjament experimental pentru Încrucișarea nivelurilor atomice într-un câmp electric [224].

PM–fotomultiplicator; F–filtru de interferență; R – condensator supus câmpului electric E pentru a da efectul Stark; C – capcană răcită pe care a căzut fasciculul atomic; PV – pompă de vid ; L – lampă de rezonanță pentru excitație optică; l - lentile ; D – fante pentru colimarea fasciculului atomic.

94

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Hamiltonianul eficient care descrie starea unui atom în câmpul electric [224] este

$$3(ZJ)^2 + - (Z^7) - Z(Z + 1)7(7 + 1)$$

$$H = A I J + B \text{-----} H (E J z)^2, \quad (2,40)$$

$$2Z(2Z-1)7(27-1)$$

unde primii doi termeni reprezintă interacțiunea structurii hiperfină pentru dipolul magnetic și, respectiv, cvadrupolul electric, în timp ce ultimul este deplasarea Stark diferențială datorată câmpului electric E paralel cu axa Oz .

Teoria fluorescenței prin rezonanță pentru atomii excitați optic [216] dă \rightarrow „+

intensitatea $R(f,g)$ a luminii reemise prin ecuație

$$m m' \mu \mu'$$

gm'y.' Sală de gimnastică

$$1 - i \tau \omega (m, m')$$

$$(2,41)$$

unde $f_{mii} = \langle m | \mu | \mu \rangle$ etc., f este vectorul de polarizare al „luminii de excitare, g este vectorul de polarizare a luminii fluorescente, τ este durata de viață a stării excitate și $\omega (m, m') =$
----- .

h

Prin detectarea luminii fluorescente, putem înregistra modificările care au loc în timpul trecerii la nivel într-un câmp electric. Un studiu al lui Rb [224] dă semne precum cele reprezentate grafic în Fig. 74. Dependența nivelurilor structurii hiperfine ale Rb85 de un câmp

electric aplicat E este dată în Fig. 75. Figura 76 prezintă aparatul /
 $3\lambda / 1 \lambda$

folosit pentru a obține parametrul Stark, $2 \beta^2 = E l \pm - i - E \setminus \pm - 1$,
 pentru Ce și

Rb. Radiația de rezonanță incidentă de la lampă (Z.) este trecută
 printr-un polarizator liniar și este focalizată pe fasciculul atomic
 (A) 0 fracțiune din lumina reemisă de fasciculul atomic este colectată
 de un sistem de lentile, trecute printr-un polarizator și filtrul
 interferențial (F) și apoi detectat de fotomultiplicator (PM). Lumina
 incidentă și detectată, precum și direcția de polarizare și cea a
 fasciculului atomic, toate se află într-un plan normal cu câmpul
 electric. Rezultatele experimentale astfel obținute pentru parametrii
 Cs și Rb Stark, $2 \beta^2 = E$

sunt date în [224].

Pentru a aplica astfel de tehnici altor state sau elemente, structura
 hiperfină trebuie rezolvată, iar deplasarea Stark diferențială pentru
 câmpul electric trebuie să fie comparabilă cu separarea structurii
 hiperfină.

2.3.5. Traversarea nivelurilor atomice excitate de ciocniri de
 electroni

În 1964, Descoubes [227] a înregistrat Încrucișarea nivelurilor atomice
 de heliu excitat de ciocnirile de electroni. Când câmpul magnetic H_0
 este variat în jurul punctului de trecere, polarizarea sau intensitatea
 luminii emise într-o direcție dată

PRJNCÍPLFS ALE METODELOR DE REZONANȚĂ MAGNETO-OPTICĂ

95

se schimba rapid. Modificările intensității luminii pot fi prezise
 teoretic ca funcții ale câmpului, dacă se presupune că Sistemul de
 atomi evoluează în trei etape independente: excitație prin ciocnirea
 electronilor, evoluția corespunzătoare în starea excitată și
 dezintegrarea prin emisie spontană. Aceste ipoteze sunt valabile dacă
 populația stării fundamentale este doar puțin afectată de excitație,
 electronii incidenti formează pachete de unde a căror energie jumătate
 lățime este mare în comparație cu jumătatea lățimii naturale Γ a
 nivelului excitat, iar frecvența liniei optice este mare în raport cu
 la Γ [40]. Astfel de condiții sunt întotdeauna obținute în practică.

Lct ne luăm în considerare un astfel de experiment. Fie axa Oz a
 cadrului de referință $Oxyz$ să fie paralelă cu H_0 (Fig. 77), iar jetul
 de electroni să se afle în planul xOz și să facă un unghi θ cu Oz . Dacă
 notăm cosinusurile direcției lui e cu α , β și γ și fie sub-nivelurile
 care provin de la două niveluri hiperfine apropiate $|F_m\rangle$ și $|F'm'\rangle$
 au o jumătate de lățime naturală Γ și diferă ca energie prin $\Delta E =$
 $E(F'm') - E(F_m)$, avem

dacă $m' - m = 1$ și

$$\sin \varphi \cos \theta$$

$$\gamma(\alpha\Gamma + \beta\Delta E)$$

$$\Gamma^2 - (\Delta E)^2$$

$$32 = A^2 \sin^2 \theta$$

$$(\alpha^2 - \beta^2) \Gamma + 2 \alpha \beta \Delta E$$

$$\Gamma^2 + (\Delta E)^2$$

$$(2,42)$$

$$(2,43)$$

Fig. 77. – Pompă optică transversală pentru excitarea electronilor.

dacă $m' - m = 2$.

Curba care reprezintă intensitățile în termeni de ΔE este fie o curbă de absorbție Lorentz, fie o curbă de dispersie, fie o combinație liniară a acestor două.

Se folosește următorul aparat : un celi în care atomii sunt excitați prin bombardarea electronilor care sosesc în direcția v în planul xOz și formând un unghi φ cu Ox (Fig. 77). Două fotomultiplicatoare primesc lumina emisă de-a lungul a două direcții perpendiculare (Oz și Oy), linia studiată fiind selectată cu ajutorul unui monocromator. Un fotomultiplicator înregistrează intensitatea componentelor care au vectorul electric e_x în timp ce celălalt înregistrează intensitatea componentei având vectorul electric normal la e_x . Curenții de ieșire ale fotomultiplicatorului alimentează a

circuit diferențial, diferența lor fiind măsurată de un galvanometru sensibil sau de un amplificator de blocare (caz în care semnalul luminos este modulat). Prin orientarea analizoarelor pentru a obține curbele Lorentz, se poate înregistra și 32 ca funcții ale maximului curbelor de rezonanță corespunde câmpului de încrucișare, în timp ce lățimile lor sunt proporționale cu Γ .

Tehnica de traversare a nivelurilor atomice excitate de bombardamentul electronic permite studiul unui număr mare de niveluri atomice excitate. O astfel de tehnică nu perturbă nivelurile studiate și cu detecția optică face o metodă simplă și rapidă de măsurare a structurilor fine și hiperfine.

CAPITOL

Interacțiuni magnetice și electrice ale atomilor aflați în câmpuri externe

Este bine cunoscut atât din teoria lui Bohr, cât și din mecanica cuantică modernă că, dacă nucleul atomic este considerat o sarcină electrică punctiformă, Coulombul

1 Z^*

interacțiunea dintre acesta și un electron atomic este----- > în timp ce staționar

$Kg \ r$

energia de stare a electronului este dată de

Z^2

$E_n = - R_{hc} \text{---->}$

n

(3.1)

unde R este constanta lui Rydberg, h este constanta lui Planck, c este viteza luminii și n este numărul cuantic principal 1, 2, 3...

Dacă se ia în considerare spinul electronului, apare o structură fină datorită interacțiunii electron spin-orbita, ale cărei stări energetice sunt notate cu numerele cuantice n, l, j (unde l este numărul cuantic al momentului unghiular orbital). $M^2 = l(l + 1) \hbar^2$ și ia valorile $l = 0, 1, 2, 3 \dots n - 1$, în timp ce j este numărul cuantic al momentului unghiular total al electronului).

Hence, formula lui Bohr (3.1) aplicată hidrogenului, de exemplu, este afectată de corecții de structură fină. Astfel, fiecare nivel caracterizat inițial de n este împărțit în j niveluri diferite:

$\Gamma \propto 1/n^2$

$E_n] - E_{n-1} \propto 1/n^3$

n

3

(3,2)

unde $a =$

$4\pi\epsilon_0 \hbar^2 c$

----- este constanta de structură fină, unghiul total

137

1

impulsul ia valorile $j \hbar = 0, 1, 2, \dots, n$, iar unghiul orbital

2

, . . 1

impuls $l = j \pm -$

2

93

METODE OPTICAI DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENTA

Atât în ecuația lui Schrödinger, cât și în ecuația lui Dirac, care au fost utilizate pentru a obține valorile proprii ale energiei din (3.1) și respectiv (3.2), a fost luată în considerare potențialul proton – electron Coulomb (pentru cazul hidrogenului). Un electron care orbitează, din cauza accelerării, emite radiații care interacționează cu electronul. Din această cauză apare o scindare suplimentară a nivelurilor degenerate date de formula (3.2), conducând la așa-numita schimbare Lamb [20], care poate fi explicată teoretic în electrodinamica cuantică.

În cazul atomilor și ionilor cu mulți electroni pentru care momentul unghiular total al învelișului de electroni este J , se obține scheme energetice corespunzătoare, cu valorile proprii notate cu E_J . Dacă momentul unghiular al nucleului atomic I se cuplează, datorită momentului magnetic corespunzător μ_I , cu momentul unghiular total J de pe învelișul electronilor, atunci termenii de structură fină se împart în termeni de structură hiperfină. Valorile proprii ale energiei sunt acum notate cu F .

În cele din urmă, ar trebui luată în considerare interacțiunea cu impulsul cvadrupolului nuclear. Astfel, din cauza devierii distribuției sarcinii nucleare de la forma sa sferică, energia termenilor structurii hiperfine poate crește sau scădea

Pentru o abordare aprofundată a teoriei interacțiunii magnetice și electrostatice a nucleului cu învelișul atomic de electroni, cititorul este consultat [228] – [230].

3.1. Interacțiunea magnetică dintre nucleu și învelișul de electroni a unui atom

Interacțiunea magnetică a nucleului cu învelișul de electroni poate fi înțeleasă în termenii legilor electrodinamicii clasice. Câmpul magnetic produs de electroni care afectează nucleul are originea în mișcarea orbitală a electronilor și în momentele magnetice proprii ale electronilor. Pe măsură ce electronii precedă în jurul lui J , câmpul magnetic total la poziția nucleului este paralel cu J

Dar momentele magnetice nucleare se datorează mișcării orbitale a sarcinilor pozitive din interiorul nucleului și momentelor magnetice intrinseci ale nucleului. Ca și în cazul atomului, momentul magnetic nuclear este paralel cu momentul unghiular total I al nucleului. Astfel, momentul magnetic nuclear se scrie ca

$$\mu_I = g_I \mu_N I, \quad (3.3)$$

unde g_I este factorul nuclear Landé și

$cZ\alpha \approx 1\mu B$

$\mu_N = \frac{e\hbar}{2mc} \approx 1.836 \times 10^{-8} \text{ eV}$

$2mc$

m

este magnetonul nuclear. Se numește cantitatea μ_N din expresia de mai sus

$2mc$

magnetonul Bohr-Procopiu.

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

99

De obicei, momentele magnetice nucleare sunt date în unități de magneton nuclear, astfel încât în astfel de unități să fie scrise

$\mu_N = g_N \mu_N$ (3,4)

Datorită interacțiunii dintre momentul magnetic nuclear și câmpul magnetic produs de electroni la poziția nucleară, nivelurile de energie atomică sunt împărțite în stări de structură magnetică hiperfină. Această interacțiune este dată de

■ $\frac{1}{r} -$

$\psi'_{\text{тад}} = \frac{1}{r} \int A \cdot \sigma \, dr$, (3.5)

c

unde A este potențialul vectorului nuclear și σ este densitatea de curent shell de electroni.

În afara nucleului, potențialul vectorial A poate fi extins într-o serie de puteri de r^{-1} , termenul de ordinul întâi fiind datorat unui dipol. Cel mai înalt ordin multipolar magnetic observat vreodată a fost octupolul. Momentul octupol magnetic are o valoare extrem de mică, astfel încât efectul său este observabil numai în experimentele cu fascicul atomic. Termenul octupol apare în spectrele atomice ca o perturbare a interacțiunii dipolului.

Deoarece clasificarea momentului magnetic se face de obicei în funcție de indicele l din expresia $2l$, spunem că pentru $l = 1, 3, 5$ etc., avem momente impare, în timp ce pentru $l = 0, 2, 4, \dots$ avem momente pare. În cazul momentelor magnetice, cerința de simetrie în oglindă față de un plan perpendicular pe axa de rotație nucleară este îndeplinită doar de momentele impare.

■4

Ca potențial vectorial al momentului dipol magnetic nuclear μ este

(3.5) $\nabla \frac{1}{r}$

interacțiunea magnetică devine

„ $\frac{1}{r} \mu \cdot \nabla \frac{1}{r} = -\frac{\mu}{r^3} \cdot \nabla r$ „

$E_{\text{mag}} = -\frac{\mu}{r^3} \cdot H_j$, (3.7)

c J rA

H_j fiind câmpul magnetic produs de electroni în poziția nucleului. Dar μ/H și $H_j \parallel J$ astfel încât

$E_{\text{mag}} = -\frac{\mu}{r^3} J = A_j \hat{I}J$, (3,8)

unde A_j este factorul de interval.

Vectorul I se cuplează cu J pentru a da vectorului F , momentul unghiular total al atomului. Din regulile teoriei cuantice pentru adăuția vectorială [231], obținem următoarele valori pentru numărul cuantic F corespunzător vectorului F

$F = I + J$, $F = J - I$, (3,9)

100

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

F luând $2I + 1$ sau $2J + 1$ valori în funcție de $J > I$ sau respectiv $I > J$. De cand

$(F)^2 = (I + J)^2 = I^2 + J^2 + 2IJ$,

rezultă că

$IJ = -\frac{1}{2} [F(F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1)] = \frac{1}{2} C$

2 2

În final este exprimată energia de interacțiune

$E_{\text{mag}} \sim$ (3.10)

2

nivelul de energie atomică al momentului unghiular total J fiind împărțit într-un număr de stări caracterizate prin valorile lui F . Dacă $J = 0$, rezultă că $H_j = 0$. Prin urmare, la evaluarea câmpului magnetic la poziția nucleului doar efectele trebuie luate în considerare nivelurile și subnivelurile de electroni neumplute Deoarece câmpul magnetic datorat mișcării electronilor orbitali este mai mare decât cel datorat momentului magnetic, câmpul magnetic rezultat la poziția nucleului este antiparalel cu J .

Momentul magnetic nuclear $\mu/$ poate fi paralel sau antiparalel cu I . În primul caz, câmpul magnetic al electronilor este antiparalel cu momentul lor unghiular total și rezultă un moment nuclear pozitiv. Starea hiperfină corespunzătoare celei mai mari valori F este cea mai mare din schema de nivel de energie. În cel de-al doilea caz, starea hiperfină cu cea mai mare valoare a lui F este cea mai mică din schema de nivel de energie.

Deci, pentru a determina momentul magnetic nuclear din structura hiperfină observată experimental, avem nevoie de un calcul teoretic pentru câmpul magnetic produs de electroni la nucleu. Calculele câmpului produs de electroni la nucleu mai multor atomi sunt raportate în [228]. Modelul de atom vectorial cu principiul combinației de energie conduce la formule explicite atât pentru cuplarea LS, cât și pentru JJ între electronii de valență. Când apare o cuplare intermediară între electronii de valență este necesar un calcul mai amplu.

3.2. Interacțiune electrostatică între nucleu și învelișul de electroni a atomului

Când se ia în considerare dimensiunea finită a nucleului, interacțiunea electrostatică dintre sarcina nucleară și electronii unui atom dat într-o stare de energie dată nu mai este descrisă cu acuratețe de un câmp Coulomb care înconjoară centrul nucleului. În schimb este scris:

$$f_{ei} = f_f$$

$$.1.1 \quad r$$

$$(3,11)$$

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

101

unde ρ_j este densitatea de sarcină nucleară (întotdeauna mai mare decât zero), \mathbf{r}_j este vectorul de poziție pentru volumul dV_j sau pentru elementul de sarcină $\rho_j dV_j$, ρ_e este densitatea de sarcină a electronilor, \mathbf{r}_e este vectorul de poziție pentru volumul dV_e și r este distanța dintre elementele de volum dV_j și dV_e . Aceste mărimi sunt prezentate în Fig. 78. Originea este luată ca centru de masă nuclear. Acest lucru pare atât convenabil, cât și natural.

Fig. 78. – Figura pentru calculul impulsului cvadrupolului electric.

Dacă considerăm că sarcinile electrice din afara nucleului (luate ca sferă cu raza R) afectează interacțiunea, atunci

$$-1 = 1 - \dots = \frac{1}{r} + \dots + \frac{1}{r^2} \cos \theta + \dots$$

$$r \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^3} \cos \theta + \dots \right) = \frac{1}{r} + \frac{1}{r^2} \cos \theta + \dots$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{1}{r^3} \cos^2 \theta + \dots \quad (3.12)$$

11

unde P_i sunt polinoamele Legendre:

$$P_0(\cos \theta) = 1, P_1(\cos \theta) = \cos \theta, P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1), \dots \quad (3.13)$$

Folosind expansiunea (3.12), energia de interacțiune poate fi exprimată ca o serie de termeni, fiecare care conține un anumit polinom Legendre P_i , care este descris ca fiind datorat unui moment multipolar de ordinul $2l$.

Primul termen este un moment de monopol (adică doar energia Coulomb) datorat sarcinii nucleare Ze :

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$

(3,14)

Al doilea termen, termenul dipol, este considerat zero. Termenul cvadrupol conține $P_2(\cos \theta)$, iar raportul dintre acesta și termenul Coulomb (termen monopol) este de ordinul 10^{-6} .

$\kappa \approx J$

102

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Extinderea energiei de interacțiune (3.11) în coordonatele carteziene obținem

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{r} dV.$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{2} \frac{y^2 - z^2}{r^3} \right) dx \quad \text{și} \quad \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{r} dy dz$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{dV}{dr}$$

$$+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{dV}{dr}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{dV}{dr}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{dV}{dr}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{dV}{dr}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{dV}{dr}$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{dV}{dr}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{dV}{dr}$$

$x_n y_m z_p$

$n \backslash m \backslash p \backslash$

$l x^{\wedge}$

$2 \quad 8 \times 2$

$a^2 r$

$ZX \text{ ----}$

$dz dx$

$dv,$

$(3,15)$

unde V este potențialul electrostatic datorat tuturor sarcinilor nucleare. Ah diferențele de potențial sunt calculate la centrul sarcinii nucleare.

Termenii care depind de pătratul coordinelor nucleare pot fi scriși ca o sumă a celor doi termeni Et 4- Eq, unde

$8^2 v \text{ așr}$

$8 y^2 \quad dz^2$

$a^2 V \text{ C}$

$di' = \text{-----} \backslash p v \text{ r}^2 dv$

6 J

$(3,16)$

și

$1 f \quad \Gamma_i) 2 r z \text{ D} 2 I / \ddot{y} t y$

$Eq = - \backslash p N (3x^2 - r^2) \text{-----} H (3j^2 - r^2) \text{-----} 1 - (3z^2 - r^2) \text{-----} F$

$6 \text{ J} \quad L 8 x^2 8 y^2 8 z^2$

$sf \hat{i} V \quad ; t \ddot{e} v a * y 1 \text{--} \blacktriangleright$

$4 - 6xy \text{-----} F \quad 6yz \text{-----} F \quad 6zx \text{-----} dv = \text{-----} Q \text{ \textcircled{R}} V \text{ 8}, \quad (3.17)$

$dx dy \quad dy dz \quad dz dx \backslash \quad 6$

unde $Q = (3r \text{ r} - \gamma^2 \cdot \hat{I}) p \# dv$, \hat{i} fiind unitatea diadica si β intensitatea campului electric.

Energia E_t este asociată cu deplasarea izotopică a spectrului atomic și a anșelor din cauza dimensiunii finite a nucleului. Este independent de orientarea nucleară. Cea mai mare contribuție la mărimea lui E_i o au electronii s

Energia E_q este asociată cu momentul nuclear cvadrupol și depinde de orientarea nucleară față de distribuția sarcinii înconjurătoare. Din punct de vedere clasic, Q (fiind simetric) poate fi diagonalizat printr-o alegere adecvată a axelor de referință. Luând direcția de spin ca axa z obținem

$$\Psi_{J, M} = \int (3x^2 - r^2) \Psi_{J, M} dv = - \frac{1}{4\pi} \int (3z^2 - r^2) \Psi_{J, M} dv.$$

$$J = J_2, J$$

Se dovedește că întreaga mărime diadică Q poate fi specificată printr-o constantă numită momentul cvadrupol nuclear”.

$$\hat{Q} = -\frac{1}{4\pi} \int (3z^2 - r^2) \Psi_{J, M} dv. \quad (3.18);$$

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

103

Din ecuația (3.18) rezultă că un nucleu cu o distribuție de sarcină sferică are $Q = 0$; un nucleu în formă de prolat, întins pe axa z (sau axa de spin), are $Q > 0$; iar un nucleu oblat, aplatizat de-a lungul acestei axe, are $Q < 0$. Energia cvadrupolului devine:

$$E_q = - \frac{1}{4\pi} \int Q$$

$$6$$

$$a^2 y$$

$$f \propto a^2 y$$

$$2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2$$

$$(3.19)$$

O abordare mecanică cuantică [232] cu următoarea expresie pentru Hamiltonianul H

$$H = - \frac{1}{4\pi} \int f.$$

$$6$$

$$(3.20)$$

conduce la o evaluare precisă a energiei cvadrupolului, deoarece într-un număr de cazuri mărimile Q și ΔE pot fi înlocuite de operatori care au valori proprii cunoscute pentru funcțiile de undă nucleare și electronice uzuale. Astfel, când J este un număr cuantic bun, interacțiunea cvadrupolului poate fi exprimată în forma convenabilă

Unde

$E_q =$

$$2Z(2Z-1) (2J-1)$$

$$- 3(ZJ)^2 + -(ZJ) - Z^2 J^2) \quad 2$$

$c^2 V$

$i z^2$

Operatorii 0 și ΔE din (3.20) au expresiile

e_0

$$0 = \text{-----}$$

$$2(21 - 1)$$

3

$$- (ZZ+ZZ)- Z^2 \cdot 1$$

2

și

$\Delta f =$

$$J(2J - 1)$$

$$3 \rightarrow - \quad > \rightarrow - \rightarrow \cdot$$

$$- (JJ + JJ) - J^2 \cdot]$$

2

$$(3,21)$$

$$(3,22)$$

$$(3,23)$$

$$(3,24)$$

Ultima expresie este valabilă numai pentru elementele de matrice între stările aceluiași J . Deoarece $I + J = F$ rezultă că

$$ZJ = - [F(F+ 1) - Z(Z+ 1) - J(J+ 1)] = \hat{-} C$$

$$2 \quad 2$$

și

$$e^{-\hat{O}}$$

$$EQ =$$

$$Q \frac{2Z(2Z-1)}{J(2J-1)}$$

$$- \frac{C(C+1) - Z(Z+1) J(J+1)}{4}$$

$$(3,25)$$

$$10^4$$

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

3.3. Efectul câmpului magnetic extern

pe multipletele termenilor de structură hiperfină

Descrierea cantitativă a fenomenelor de dublă rezonanță magneto-optică, pompă optică și încrucișarea și antiîncrucișarea nivelurilor atomice necesită o analiză detaliată a spectrului energetic al atomilor într-un câmp magnetic. Toți termenii de structură hiperfină pentru care $F = f = 0$ sunt împărțiți într-un câmp magnetic extern H . În general, interacțiunea dipol magnetic și cvadrupol electric într-un atom este supusă la \rightarrow

un câmp magnetic extern uniform H sunt reprezentați de Hamiltonian

$$x = a!j +$$

$$B \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)$$

$$l(l+1) - i) j(2j-1)$$

$$\rightarrow \rightarrow \quad 3 \rightarrow \rightarrow$$

$$3(7/2)^2 + \frac{1}{2}(7/2)^2$$

$$-7(7-1)7(7+1)$$

$$+ g_j^B$$

$$- + - * m \cdot \cdot - *$$

$$JH-g, -$$

$$M$$

$$(3,26)$$

$$- 1 1$$

unde 7 are valoarea $[7(7+1)]^2$, iar J are valoarea $[J(J+1)]^2$.

Termenul pozitiv $g_j \mu_B J$ este de fapt energia de interacțiune cu semn negativ – $\mu_j J$, unde $\mu_j = -g_j \mu_B$ ia în considerare sarcina negativă a m

electron; în mod similar, $\mu_N = \mu_B/1836$ care este pozitiv deoarece sarcina nucleară M

este pozitiv. În ultimii doi termeni μ_B reprezintă magnetonul Bohr.

Două cazuri limitative sunt ușor de abordat: cazul câmpului magnetic slab (efectul Zeeman) și cel al câmpului magnetic puternic (efectul Paschen-Back).

3.3.1. Cazul câmpului magnetic zero

În estimarea energiei totale pentru un izotop dat al termenului de structură hiperfină cu număr cuantic F ignorăm interacțiunea octupol extrem de mică. În acest calcul adăugăm la energia E_j , care corespunde termenului de structură fină, energiile suplimentare ale interacțiunilor magnetice dipol și electrice cu patru poli:

Unde

3

$$-C(C+1) - 7(7+1)7(7+1)$$

$$E(F) = E_j + A_h B \text{ -----}$$

$$2 \quad 2 \quad 7(27-1)7(27-1)$$

$$(3,27)$$

$$A = -$$

$$14 \cdot \langle H_j(0) \rangle .$$

$$77$$

$$5 = \beta \rho^*(0),$$

$$C = F(F+1) - 7(7+1) - 7(7+1),$$

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

105

Numărul nivelurilor multiple ale structurii hiperfină este $(2I + 1)$ sau $(2J - 1)$ conform $J > I$ sau respectiv $I > J$.

Un astfel de caz corespunde interacțiunilor magnetice și electrice dintre nucleu și învelișul de electroni a atomului.

3.3.2. Cazul câmpului magnetic slab

(efectul Zeeman al structurii hiperfine)

Efectul Zeeman este caracterizat de o scindare a structurii hiperfine cu $F = 0$ atunci când se aplică un câmp magnetic extern. O astfel de scindare este mică în comparație cu scindarea naturală a structurii hiperfine.

În 1896, Pieter Zeeman a descoperit că un câmp magnetic omogen afectează frecvența liniilor spectrale de la o sursă de lumină. Zeeman a observat că:

– o linie dată emisă paralel cu câmpul magnetic prezintă o dublare, cu frecvențe

, « ch

$$\nu_0 + \Delta\nu = \nu_0 H \text{-----}$$

$$4 \pi \omega c$$

și

$$\nu_0 \pm \Delta\nu = \nu_0 \pm eH \cdot (3,28)$$

$$4 \pi \omega c$$

Aceste componente sunt numite componente σ deoarece sunt polarizate circular;

– aceeași linie la unghiuri mici față de câmpul magnetic prezintă o structură triplă, de frecvențe

, π , eH

$$\nu_0 + \Delta\nu = \nu_0 + \text{-----},$$

$$4 \pi \omega c$$

$$eZZ$$

$$\nu_0 - \Delta\nu = \nu_0 - \text{-----}. \quad (3,29)$$

$$4 \pi \omega c$$

Componenta π a frecvenței ν_0 se numește componenta π , fiind polarizată liniar paralel cu axa câmpului magnetic. Celelalte două componente σ sunt, de asemenea, polarizate liniar, dar la unghiuri drepte față de câmpul magnetic. Intensitatea componentei π este de două ori mai mare decât cea a fiecărei componente σ . Efectul Zeeman normal poate fi explicat prin teoria electronilor clasice a lui Lorentz.

Teoria cuantică semi-clasică a efectului Zeeman normal a fost dată pentru prima dată de Debye și Sommerfeld în 1916 și completată de Rabinowicz și Bohr în 1918. Teoria cuantică a efectului Zeeman anormal a fost elaborată de Dirac și de Condon și Shortley.

Efectul Zeeman al structurii hiperfine face ca un anumit nivel F să se descompună în $2Zr + 1$ sub-niveluri Zeeman.

IOC

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Într-un câmp magnetic slab, termenii gJ^2H și $g, \mu_B JH$ — introduc în energia suplimentară la valoarea lui $E(P)$ dată de (3.27). În aproximarea $gJ \mu_B H_A, B$, energia suplimentară este

$$AE(F, mp) = gF \mu_B H = gF \mu_B B m_F,$$

Unde

$$F(F+1) + J(J+1) - Z(Z+1)$$

$$S_F = 2F(F+1)$$

$$m_F F(F+1) + J(J+1) - Z(Z+1) = 7(J+1)$$

$$S_L = 2F(F+1)$$

$$(3,30)$$

$$(3,31)$$

și

m_F ia $2F+1$ valori: $F, F-1, \dots, -F$

Al doilea termen din expresia lui g_F este de trei ordine de mărime mai mic decât primul. Efectul său asupra $AE(F, m_F)$ este în general mic în comparație cu lățimea naturală a nivelurilor de energie excitată. Deci se poate considera că

$$S_F = S_J$$

$$F(F+1) + J(J+1) - Z(Z+1) = 2F(F+1)$$

$$(3,32)$$

În această aproximare se poate considera că magnetismul nuclear nu contribuie direct la efectul Zeeman al structurii hiperfine, astfel încât energia divizării magnetice într-un câmp magnetic slab depinde de momentul unghiular nuclear I , dar nu de g_I și μ_N . De asemenea, separările dintre subnivelurile Zeeman cu același F nu depind de Q , într-un câmp slab.

Factorul Landé g_F în expresia lui g_F este dat de ecuație

$$= \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$S_J = 2J(J+1)$$

(3,33)

în cazul cuplajului (LS) și

$$- \frac{7}{2} (7 - 1) \frac{4 - A}{A + 1} - A \frac{4 - i}{A + 1} \quad (3,34)$$

$$1 \sim \frac{7}{2} (7 - 1) \frac{4 - A}{A + 1} - A \frac{4 - i}{A + 1} \quad (3,34)$$

în cazul (77) cuplare (pentru atomi cu doi electroni de valență).

Factorii g_1 și g_2 din (3.34) au expresia p. $g_1 = 1 + \frac{A}{2} \frac{(2J+1)(2I+1)}{(2J+1)(2I+1)} \frac{S_1}{2A} \frac{r}{(A, 2J+1)}$
(3.35)

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

107

Pentru cuplarea intermediară în cazuri variabile, expresiile pentru g sunt date în [233].

Rezumă, într-un câmp magnetic slab, fiecare nivel de structură hiperfină se împarte în $(2F + 1)$ niveluri echidistante; pentru întregul multiplet de structură hiperfină există $(2J + 1)(2I + 1)$ sub-niveluri Zeeman, deoarece

$$(2J + 1)(2F + 1) = (2I + 1)(2J + 1).$$

$$F = Z - J$$

Ordinul de mărime al câmpului magnetic care produce scindarea Zeeman a structurii hiperfine se evaluează astfel: se presupune că $\Delta E_H = \mu_B H$ și $\Delta \sim \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle$, fiind câmpul magnetic creată

prin mișcarea electronului în apropierea nucleului atomic; din condiția ca efectul Zeeman să aibă loc dacă $\mu_B H \ll \Delta E_H$: rezultă că

$$H(0) > \sim 10^{-3} <$$

$\gamma - B$

Pentru stările fundamentale ale alcaline metale $\langle H_j(0) \rangle$ se ridică la 106 G.

3.3.3. Cazul câmpului magnetic puternic (efectul Paschen-Back al structurii hiperfine)

În acest caz, diviziunea datorată câmpului extern este mare în comparație cu structurile hiperfine naturale:

$$g \mu_B H \gg A, B.$$

Când intensitatea câmpului magnetic extern crește, vectorii I și J se decouplează, precedând independent față de câmpul H . În acest caz, vectorul F nu mai este un vector cuantic și nici F nu este un număr cuantic bun. Cuantificarea lui J în raport cu direcția câmpului magnetic dă naștere la $2J + 1$ niveluri, caracterizate prin numărul cuantic m_J , afișat simetric față de nivelul electronului inițial.

Distanța acestor niveluri față de nivelul electronilor neperturbați este dată de

$$\Delta E_{\zeta, \eta} = g_j \mu_B m_j H. \quad (3.36)$$

Trebuie să adăugăm la (3.36) energia rezultată din interacțiunea lui I cu câmpul magnetic,

$$= \quad (3.37)$$

μ_B

și energia de interacțiune a lui I și J

$$E_{I,J} = A m_I m_J. \quad (3.38)$$

108

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Separarea totală a energiei de nivelul electronilor inițial este

$$\Delta E_{\eta} = g_j \mu_B m_j H - g_I \mu_N m_I H + A m_I m_J, \quad (3.39)$$

Af

iar unde m_j și m_I sunt numere cuantice bune, energia se scrie ca

$$E(m_I, m_J) = g_j \mu_B m_j H - g_I \mu_N m_I H + A m_I m_J,$$

Pentru fiecare nivel m , există 2 niveluri $7+1$, fiecare caracterizat prin valoarea lui m . Numărul total de niveluri este din nou $(2J + 1)(2I + 1)$. Momentul unghiular este conservat: suma proiecțiilor momentelor mecanice pe direcția lui H nu se modifică. În cazul câmpurilor slabe $m = m_I$, în timp ce în cazul câmpurilor puternice $m = m_J$.

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

109

Ecuatia (3.40) este valabilă dacă $\Delta E_{\eta} \gg E_u$, adică $H \gg 10^{-3} \times 7 / g_j(0) >$. De exemplu, în cazul stării fundamentale $2S_{1/2}$ a lui Cs^{133} va avea un efect Paschen-Back complet au loc numai pentru câmpuri magnetice de aproximativ 10^4 G.

În calcularea interacțiunii cvadrupolului într-un câmp puternic este necesar să se ia în considerare precesiile independente ale lui I și J în jurul lui H. În cazul numerelor cuantice mici [228] se obține

$$A_{J,J+1} = -\frac{3}{2} \frac{A}{J(J+1)}$$

$$l \mu_B = \frac{1}{2} \mu_B$$

$$4 J \{2 J - 1\} \quad 7(2J+1)$$

(3,41)

Figura 79 prezintă subnivelurile magnetice ale termenului $2P_{3/2}$ cu $I = -$ și $Q = 0$ într-un câmp magnetic slab și puternic.

3.3.4. Cazul câmpului magnetic intermediar

Într-un astfel de caz, diviziunea Zeeman este de ordinul scindării structurii hiperfine într-un câmp zero. Tratatul mecanic cuantic al efectului unui câmp magnetic extern asupra multipletului de structură hiperfină ne permite să găsim energia de interacțiune pentru un câmp magnetic arbitrar. Mărimea care rămâne cuantificată în acest caz este componenta m a momentului unghiular total de-a lungul direcției câmpului, care devine m_l pentru câmpurile slabe și m_j pentru câmpurile puternice.

Pentru acea parte a matricei energetice totale care corespunde unei valori date a lui m , se poate obține ecuația seculară pentru valorile lui ΔE aparținând lui m . Pentru un termen $2S_1$ de I arbitrar, determinantul secular este de ordinul doi și pentru

2

primim

$$\Delta E/\zeta = -I \pm -g_j \mu_B H + I g_l - \mu_B H. \quad (3.42)$$

2 2M

Pentru toate celelalte valori ale lui m obținem [234]

$$\Delta E_j = -m g_l \mu_B H$$

4

$$y - B H \pm$$

(3,43)

$$\Lambda^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{I(I+1) - J(J+1) - K(K+1)}{I(I+1)} \right) \mu_B H \pm \frac{1}{2} \mu_B H \sqrt{1 + \frac{4I(I+1)}{J(J+1) + K(K+1)}}$$

unde $m =$

Nu

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENȚĂ

$$I A E_{\text{eff}} = A m_i m_j - m_j g_j \mu_B H + m_j g_l \mu_B H$$

E_u M_I

În cazul general al câmpurilor intermediare, valorile subnivelului Zeeman! energiile pot fi derivate din ecuația Goudsmit și Backer [235]

*

$$-y \left(\frac{1}{2} + m_i + 1 \right) (J - m_j + D +$$

$$+ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \Lambda + 14 \left(\frac{1}{2} - M' + 1 \right) (7 + m_j + \dots = 0 \quad (3.44)$$

Astfel, obținem un sistem de ecuații omogene în X_y :t, pentru fiecare valoare a lui $m = m_i \pm m_j$, iar punând zero determinantul sistemului de ecuații obținem ΔE_d pentru subnivelul Zeeman corespunzător celui ales. m și se referă la centrul de greutate al multipletului de structură hiperfină. Pentru $m = \pm (J + J)$ există o singură ecuație (3.44), în timp ce pentru alte valori ale lui m există mai multe.

3.4. Reguli de selecție

Diferitele experimente [228] pentru măsurarea tranzițiilor între nivelurile structurii hiperfine sunt specializate pentru următoarele cazuri: a) tranziții între diferiții multipleți ai structurii hiperfine, reprezentând emisia de radiație dipol electric; b) tranziții între nivelurile de structură hiperfină ale unui multiplet de structură hiperfină dat care conduc la emisia de radiație dipol magnetică.

Pentru un câmp magnetic extern zero, $H = 0$, și pentru toate cazurile de tranziții de structură hiperfine legate de radiația dipol magnetică sau electrică, se aplică următoarea regulă de selecție:

$$\Delta F = \pm 1, 0,$$

cu condiția ca tranziția $F = 0 \rightarrow F = 0$ să fie interzisă și tranzițiile dipolului electric implică doar niveluri de paritate diferită în timp ce tranzițiile dipolului magnetic implică doar niveluri de aceeași paritate.

Pentru un câmp magnetic extern care nu dispăre, $H = 0$, regulile de selecție pentru radiația dipol electric diferă de cele pentru radiația dipol magnetic. Există următoarele reguli de selecție pentru radiația dipol electric:

– într-un câmp magnetic extern slab:

$\Delta m = 0$ pentru componentele polarizate paralel cu câmpul (π);

$\Delta m = \pm 1$ pentru componentele polarizate perpendicular pe câmpul (σ);

– într-un câmp magnetic extern puternic:

$$\Delta m_j = 0$$

> pentru componentele π :

$$\Delta m_j = 0$$

$\Delta m_j = \pm 1$ pentru componentele σ .

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

Condiția suplimentară $A_{m;} = 0$ reduce numărul de componente Zeeman care apar în efectul Paschen-Back al structurii hiperfine în comparație cu cel corespunzător unui câmp slab.

În cazul radiației dipol magnetice sunt valabile următoarele reguli de selecție:

– într-un câmp magnetic extern slab:

$A_{m;} = 0$ pentru componentele σ care pot apărea numai când $\Delta F = 0$;

». $A_{m;} = 0$ pentru componentele π , care apar pentru $\Delta F = \pm 1, 0$;

– într-un câmp magnetic extern puternic:

$A_{m; j} = 0, \quad A_{m; i} = 0$,

$A_{m; i} = 0, \quad A_{m; j} = \pm 1$.

Rețineți că pentru radiația dipol magnetică componentele σ sunt tranziții induse de un câmp magnetic de radiofrecvență paralel cu H, în timp ce componentele $\pi \rightarrow$ sunt tranziții induse de un câmp magnetic de radiofrecvență normal cu H.

3.5. Efectul câmpului electric extern asupra nivelurilor atomice (efectul Stark)

Efectul Stark apare atunci când un câmp electric extern este aplicat radiațiilor emise de atomi sau molecule. Pentru câmpurile electrice care sunt slabe în comparație cu interacțiunile interatomice, acest efect este calculat prin intermediul teoriei perturbațiilor.

Hamiltonianul sistemului (atom sau moleculă) într-un câmp electric este [236]

$$H = H_0 + E_z D_z, \quad (3,45)$$

unde este Hamiltonianul sistemului neperturbat, E_z intensitatea câmpului electric paralel cu Oz și D_z componenta momentului dipol electric D al atomului de-a lungul direcției Oz a câmpului electric. Aceasta este dată de ecuație

$$D = -e \sum r_i \quad (3,46)$$

i

unde r_i reprezintă coordonatele electronului i-lea.

Elementele matricei D (sau D_z) de care depinde perturbația sunt scrise ca [237]

$$\langle a | D_z | a' \rangle = \sum_j T_j Z_j^2 \langle a | r_j | a' \rangle, \quad (3.47)$$

unde a și a' reprezintă mulțimea numerelor cuantice corespunzătoare funcțiilor proprii Ψ_a și respectiv $\Psi_{a'}$, în câmp electric zero; integrala se realizează pe toate variabilele de spațiu și spin.

Se știe că operatorul D este responsabil pentru tranzițiile dipolului electric; de aceea D_z este legat de probabilitățile de tranziție ale liniilor spectrale în timp ce

112

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

elementele matricei din (3.47) determină intensitatea tranzițiilor dintre nivelurile a și a' .

Aceste elemente ale matricei nu dispar atunci când

$$m = m' \text{ și } \Delta Z = \pm 1,$$

(3,48)

adică numai pentru statele de paritate opusă. Deci, rezultă că elementele diagonale ale lui D_z adică $\langle a | D_z | a \rangle$, pe care o poate furniza un calcul de perturbație de ordinul întâi, sunt zero. Un astfel de calcul de perturbare de ordinul întâi produce doar elemente diagonale atunci când perturbația nu cuplează niveluri degenerate.

Împărțirea nivelurilor atomice poate fi determinată prin corecțiile aproximării de ordinul doi ale teoriei perturbațiilor, care dă deplasarea ΔE_{mj} în energia $E_{n,j}$ a unui nivel dat, unde n reprezintă toate numerele cuantice, cu excepția lui J și m_j

$$\Delta E_{mj}$$

$$\langle n, J, m_j | D_z | n', J', m_j' \rangle$$

$$E_{n,j} - E_{n',j'}$$

(3,49)

Însumarea se extinde peste $| n', J' \rangle$ niveluri cu paritate diferită de cea a nivelurilor $| n, J \rangle$ care se supun regulilor de selecție (3.48) pentru tranzițiile dipolului electric.

Ecuatia (3.49) se aplică numai dacă efectul Stark este mic în raport cu separările hiperfine ale nivelului luat în considerare. Elementele matricei care apar în (3.49) sunt:

$$\langle n, J, m_j | D_z | n', J', m_j' \rangle = D(n, J; n', J') \delta_{m_j, m_j'},$$

$$\langle n, J, m_j | D_z | n', J+1, m_j' \rangle = D(n, J; n', J+1) \sqrt{(J+1)^2 - m_j^2},$$

$$\langle n, J, m_j | D_z | n', J-1, m_j' \rangle = D(n, J; n', J-1) \sqrt{J^2 - m_j^2}. \quad (3,50)$$

Luând în considerare (3.50), (3.49) ia forma clasică care dă deplasarea Stark în funcție de m_j

$$\Delta E_{mj} = (A + B m_j^2) E_f.$$

(3,51)

Prin urmare, deplasarea Stark constă din doi termeni: $A E_f$, care are aceeași valoare pentru toate subnivelurile unui anumit nivel și $B (E_z m_j)^2$, care este diferit pentru fiecare subnivel $|m_j| > 0$. La măsurarea diferenței dintre deplasările Stark a două sub-niveluri $|m_j| > 0$ și $|m_j| + 1 > 0$, B este singura cantitate disponibilă pentru măsurare.

Dacă atomul prezintă un moment unghiular nuclear I [237], $|F, m_F\rangle$ reprezentare în loc de $|J, m_J\rangle$ reprezentare ar trebui să fie folosită, în timp ce în denominator influența structurii hiperfine este neglijată ca fiind foarte mică." În consecință, (3.49) devine

$$\langle n' J' F' m_F' | \Delta E_{mj} | n J F m \rangle = \langle n' J' F' m_F' | \Delta E_{mj} | n J F m \rangle$$

$$\Delta E_{Fmp} = 2, E_r \text{ -----}$$

$$\langle n' J' \rangle \quad \langle n J \rangle - \langle n' J' \rangle$$

(3,52)

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

113

Metoda de evaluare a sumei din (3.52), bazată pe studiile lui Townes și Law [238] asupra efectului Stark al structurii hiperfine a moleculelor, constă în utilizarea expansiunii funcției de undă a atomului după cum urmează

$$\langle n' J' F' m_F' | \Delta E_{mj} | n J F m \rangle = C_{ji} (F_{mp}', m_j, m_p - m_j) \Phi (n J m_j)' / (m_p - m_j). \quad (3,53)$$

Here C_{ji} sunt coeficienții Clebsch-Gordon cu notația lui Blatt și Weisskopf [6] și $\kappa (m_j = m_p - m_j)$ este partea funcției de undă dependentă de momentul unghiular nuclear I .

Ținând cont de faptul că $\kappa (w_7) \kappa^* (w_j) = \delta_{w_7, w_j}$ și că D_z operează numai pe $\kappa (w_j)$, obținem

$$\langle n J F m | \Delta E_{mj} | n' J' F' m_F' \rangle =$$

$$- 2 (F_{mp} m_j, m_p - m_j) C_{jj} (F' m_p, m_j, m_p - m_j) \langle n J m_j | D_z | n' J' m_j \rangle.$$

(3,54)

Calculul se face luând în considerare proprietățile de unitaritate ale matricei coeficienților Clebsch-Gordon și că elementele matricei care sunt eventual implicate sunt aceleași ca în cazul lui $I = 0$. La calcul se obține:

$$\Delta E_{FmF} = A + B \langle F_{mp} | J^2 | F_{mp} \rangle.$$

(3,55)

Această expresie poate fi transformată pentru a arăta în mod explicit schimbările observabile:

$$\Delta E_{mF} = (A' + B' m_F^2) E^* \quad (3,56)$$

Here A' depinde de A și B în timp ce B' depinde doar de B . Există o analogie între (3.56) și (3.51). În acest caz, deplasarea Stark este și suma a doi termeni: unul dintre ei, $E_2 A'$, are aceeași valoare pentru toți $|m_F\rangle$ subniveluri ale unui anumit nivel $IF >$ iar cel de-al doilea, $B' (m_F^2)$, diferă de unul $|m_F\rangle$ subnivel la altul. Ultimul termen poate fi evaluat pornind de la termenul echivalent corespunzător lui $l = 0$. Deci, cunoașterea lui B este suficientă pentru a prezice valoarea deplasării Stark a fiecăruia dintre $|m_F\rangle$ subniveluri pentru toate nivelurile hiperfine $F >$.

Investigarea ulterioară a ecuațiilor (3.49), (3.52) și respectiv (3.51), (3.56), necesită specificarea caracteristicilor reale ale cazului luat în considerare.

Rezultă deci că efectul câmpului electric extern este de a amesteca nivelurile de paritate opuse. Se poate demonstra experimental că intervenția stărilor de spectru continuu duce la dispariția liniilor din vecinătatea limitei seriei spectrale. În plus, din cauza amestecării la nivel, regulile obișnuite de selecție nu se mai aplică și, în consecință, pot apărea linii interzise.

Acolo unde două niveluri de paritate opuse se află foarte mult unul față de celălalt, (3.49) indică faptul că deplasarea Stark este destul de mare. Liniile de rezonanță ale atomilor alcalini prezintă o deplasare Stark destul de mare [239]. În cazul rotatorului puternic antisimetric din spectroscopie moleculară și al nivelurilor extrem de excitate ale atomilor alcalini, nivelurile de paritate opuse sunt atât de strâns distanțate încât energia de interacțiune cu câmpul electric nu mai poate fi considerată o perturbare. Nu avem un efect Stark de ordinul întâi. De asemenea, atunci când nivelurile de paritate opuse coincid (cazul hidrogenului),

114

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Ec. (3.49) nu se mai aplică. Într-un astfel de caz, teoria perturbațiilor degenerate ar trebui aplicată, deoarece efectul este de ordinul întâi în E_z . O trecere de la efectul Stark pătratic la efectul Stark liniar a fost observată pentru Ca [240] în câmpuri electrice intense (540 kV cm⁻¹).

În final, ne amintim că ecuațiile (3.49) și (3.52) sunt aplicabile în cazurile în care efectul Stark este slab în comparație cu separările fine sau hiperfine ale nivelului luat în considerare. Când efectul Stark devine mai mare, fiind comparabil cu separările hiperfine, calculul care implică teoria perturbației de ordinul doi nu mai este valabil. Vectorii I și J decouplé și prezintă un efect analog efectului Back-Goudsmit, care în acest caz este foarte mic deoarece nivelurile hiperfine implicate în tranzițiile dipolului magnetic nu

interacționează reciproc ca perturbări de ordinul doi. Un astfel de efect de decuplare a fost observat pentru nivelul $2P_{3/2}$ -Na [241].

3.6. Reorientarea momentului magnetic printr-un câmp de radiofrecvență

Pentru a ține cont de interacțiunea dintre un atom având momentul magnetic μ și un câmp magnetic de amplitudine care se rotește în planul xOy cu o viteză unghiulară ω , trebuie să includem în Hamiltonianul din (3.26) un termen de forma

$$H_C(t) = -\mu \cdot (t) = -\mu (i H_r \cos \omega t - j \sin \omega t) =$$

$$= -(\mu_x + \mu_y \tan \omega t + \mu_z \sec \omega t).$$

(3,57)

În cazul interacțiunilor electrice, μ va fi înlocuit cu p (dipol electric) și H_r (θ prin t) (intensitatea câmpului electric). Perturbațiile $H_Y(t)$ și t vor duce la tranziții între stările energetice. a unui atom pentru care elementele matricei $\langle \mu | H | \rangle$ și respectiv $\langle p | E | \rangle$ sunt nedisparatoare

În investigarea reorientării momentelor magnetice sau a momentelor dipolului electric printr-un câmp de radiofrecvență, este interesant să se găsească probabilitatea de tranziție în funcție de frecvența și elementele matricei de perturbație. O analiză amănunțită a acestei probleme este dată în [93], [242].

Să considerăm p și q , două niveluri de energie ale unui atom având energiile E_p și respectiv E_q ; ordinea precizării p și q dictează axa de cuantificare. Pentru majoritatea experimentelor de rezonanță, axa de cuantificare va fi axa z a câmpului rotativ. În calcule sunt necesare elementele matricei de perturbații:

$$\langle p | H | q \rangle = \langle p | H_C | q \rangle = -\mu \langle p | \cos \omega t | q \rangle \quad (3,58)$$

$p \rightarrow q$

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

115

și

$$\langle \chi | X | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \chi | \psi \rangle; \beta - \mu - 6 \hbar \omega' \rangle \psi \rho \tau = -y b_{pq} \beta - \hbar \omega'. \quad (3.59)$$

Momentul magnetic este

$$\mu = \mu_z, + \mu_x + \mu_z - \mu_z, + \mu_y. \quad (3,60)$$

Elementele matricei ale μ^x și μ^y între state ale diferitelor J au fost calculate de Lamb [243]. Când J nu se modifică, cantitățile b_{pq} și b_{qp} sunt egale cu elementele matricei ale lui $J_x \pm iJ_y$ înmulțite cu $-\hbar$

h

Presupunând că statele p și q nu interacționează cu alte state și elementele diagonale b_{pp} și b_{qq} sunt zero (deoarece H_r (1) nu are nicio componentă de-a lungul Oz), probabilitatea $P_{jx}(t)$ pentru un atom fiind în momentul $t = 0$ într-o stare p pentru a ajunge după un interval de timp t starea q va fi

eu prin*) I2

$P_{pq}(t) = \frac{1}{2} \sin^2$

$(\omega_0 - \omega)^2 + |\Omega|^2$

$-\omega)^2 + 1/2 |\Omega|^2$. (3,61)

Rabi [244] obține o expresie similară, dar nu identică, pentru probabilitatea tranziției între statele $I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ și $I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Statele p și q ,

$I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ /

acesta este,

, sunt definite în raport cu o rotație

axa de cuantificare. Ecuația Schrodinger pentru această problemă este scrisă:

$H_{\text{vib}} = -$

eu ct

(3,62)

unde funcția de undă este exprimată ca:

$\Psi(t) = c_1 \Psi_+ + c_2 \Psi_-$ (3.63)

$I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Coeficienții c_1 și c_2 definesc probabilitatea $P_{I I}(t)$ de a găsi la

timpul t sistemul atomic în starea $I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ cu rotațiile paralele cu $I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ /

câmpul H_z , și probabilitatea $P_{I I}(t)$ de a găsi la momentul t sistemul de spini $I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ „T

în statul

$I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ \ antiparalel cu câmpul H_z .

$I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ /

* Statele corespunzătoare pot fi

sau $J = -\frac{1}{2}$, $m_j = -\frac{1}{2}$ și $J = -\frac{1}{2}$, $m_j = -\frac{1}{2}$.

$2 \quad 2 / 22 /$

$2'$

116

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Prin aplicarea perturbației se obține ecuația matriceală

$\langle C_i | (H - E) | C_j \rangle = 0$

$i / b^{\wedge} e^{-\wedge} Hz$

$V^2 = 7V^2$

Pornind de la această ecuație se obține un sistem de două ecuații diferențiale pe care se rezolvă știind că la $t = 0$

$|C_i(r)|^2 + |C_{-i}(r)|^2 = 1$ (3,65)

devine $|C_i(t)|^2 = 1$ (deoarece când este aplicat la $t = 0$ spinurile sunt orientate de-a lungul \mathbf{r}).

Astfel, obținem următoarea expresie pentru probabilitatea de a găsi spinii orientați în direcția opusă \mathbf{H} în momentul t :

2

$1 \quad _J_$

$2 \quad '2'$

$\mathbf{r} = \mathbf{C}$

J^2

$(\mathbf{r} \cdot \mathbf{H})$

$\sin^2 \theta = \frac{(\omega - \mathbf{H} \cdot \mathbf{r})^2 + (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})^2}{\omega^2 + \mathbf{r}^2}$

(3,66)

Această relație se obține presupunând că $\mathbf{H} \cdot \mathbf{r} = H r$. Dacă $\mathbf{H} \cdot \mathbf{r} < H r$ obținem

ω

E

$1 + 11 +$

$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})^2 + (\omega - \omega_0)^2$

$R,)$

$$\sin^2 y Y (\gamma + (\omega - \omega_0)^2 * (3,67)$$

La rezonanță ($\omega = \omega_0$) și în momentul în care termenul $\sin^2 - x [(\omega_0 - \omega)^2 + + I \text{ bpq } |]^2$ este mic, (3.61) devine

$$(i) = \sin^2 -$$

2

$$(3,68)$$

adică probabilitățile de tranziție sunt proporționale cu pătratul elementelor matricei ale perturbației. În consecință, probabilitățile diferitelor tranziții atomice într-un anumit câmp de radiofrecvență sunt apoi proporționale cu pătratul elementelor matricei lui J_{\pm} . Elementele de matrice nedisparatoare ale lui J în reprezentările (F, m_F) și (J, m_J) sunt date de Condon și Shortley [245] pentru câmpurile slabe. În cazul câmpurilor intermediare, unele elemente de matrice au fost calculate de Torrey

INTERACȚIUNI MAGNETICE ȘI ELECTRICE

117

[246]. Elementele de matrice ale momentului dipol electric pentru funcțiile de undă asemănătoare hidrogenului sunt de asemenea tabulate în [245].

Dacă F sau J sunt mai mari decât \sim , setul de stări (F, m_F) sau (J, m_J) include mai mult de două niveluri între care au loc tranzițiile. Într-un câmp magnetic constant, suficient de slab, nivelurile de energie sunt egal distanțate. Interacțiunea cu diverse cuante de radiofrecvență poate induce tranziții între două niveluri ale acestui set. Acest caz de valoare arbitrară a spinului a fost elaborat de Majorana [247]. Este cazul unui moment unghiular F plasat într-un câmp magnetic permanent H_r ; în starea inițială momentul unghiular se află într-unul din subnivelurile Zeeman $|F, m_F\rangle$. Un câmp H_x perpendicular pe H_z se rotește uniform în jurul lui H_z cu o viteză ω și induce tranziții către $|F, m'_F\rangle$ subnivel.

Demonstrația lui Majorana [247] înseamnă că probabilitatea $P(|F, m_F\rangle \rightarrow |F, m'_F\rangle, t)$ de a găsi un sistem atomic de moment unghiular rezultat F și orientare m_F la $t = 0$ în starea $|F, m_F\rangle$ în momentul t este

$$P(|F, m_F\rangle \rightarrow |F, m'_F\rangle, t) = (F - m)! (F + m)! (F - m')! (F - m')!$$

$$m + m' + 2n$$

$$(3,69)$$

$$(F - m - n)!(F - m' - n)! (m + m' + n)! \dots$$

Unde

$\sin^2 \theta = P$

2

(3,70)

după cum rezultă din calculul lui Rabi [224].

O dovadă a ecuației lui Majorana (3.69) pentru probabilitatea de tranziție a unui nucleu de moment unghiular arbitrar I este dată în [93]. Această dovadă se bazează pe investigațiile lui Schwinger [248] și Bloch și Rabi [249]. În derivarea acestei ecuații putem considera că momentul unghiular total I este format din rezultatul $2I$ al spinului – momentul unghiular, adică

unde σ_k sunt operatorii de spin Pauli. În final se obține o expresie de forma (3.69) unde F este înlocuit cu I și m_p cu m_j .

În ecuația (3.69) indicele de însumare n rulează numai peste valori pentru care niciun factor nu devine negativ. Interacțiunile de acest tip pentru multe tranziții cuantice au fost investigate de mulți autori [3], [117], [118], [250].

CARTĂ

4

Teoria metodelor optice de spectroscopie de radiofrecvență

4.1. Teoria rezonanței duble magneto-optice

Ecuația (3.61) oferă o bază de la care să se explice toate curbele de rezonanță de radiofrecvență. În studierea statelor excitate prin metode optice de spectroscopie de radiofrecvență, emisia spontană de radiații înseamnă că ar trebui să se țină seama de faptul că aceste state sunt conectate la state îndepărtate (alte state excitate sau starea fundamentală). O analiză detaliată a efectului stărilor îndepărtate care ar putea fi atins prin tranziții de la nivelul excitat studiat conduce la o ecuație de undă dependentă de timp care conține toate stările și câmpurile radiative. Acest lucru va fi ridicat atunci când ne vom ocupa de teoria cuantică a pomparii optice.

Efectul stărilor îndepărtate asupra celui excitat este descris prin introducerea constantei Γ a decăderii exponențiale; este valabilă ecuația $\Gamma^{-1} = T_e$, unde aceasta din urmă este durată medie efectivă de viață a unui sub-nivel Zeeman, fiind aceeași pentru toate sub-nivelurile magnetice ale unui nivel excitat. Introducerea constantelor de dezintegrare ale nivelurilor excitate studiate ne oferă o abordare fiabilă a experimentelor de rezonanță magnetică în stările excitate cu ajutorul (3.61). În acest fel, obținem expresii de tip Lorentz pentru curbele de rezonanță.

Un studiu al profilului liniei de rezonanță magnetică a fost întreprins amănunțit de Brossel și Bitter [60], [68], [251], pentru cazul nivelului 63PX – Hgl. Într-un experiment de dublă rezonanță magneto-optic, intensitățile luminii sunt detectate ca funcții ale H_Q , prin menținerea constantă a frecvenței ω (sau, alternativ, ca funcții de ω cu H_0 constantă). Pentru un regim staționar de excitație, numărul de fotoni absorbiți și reemiși pe secundă este n_m . Deci, în intervalul de timp Δt considerat din momentul $t = 0$, $n_m \Delta t$ atomi ajung la subnivelul $|F, m\rangle$ datorită excitației optice. Ținând cont doar de emisia spontană, care este preponderent în acest caz, după un interval de timp t numărul de atomi excitați scade

C

la $n_m \Delta t$ ----. Acești atomi cu moment unghiular F au rămas un timp t în

Te

120

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

câmpurile de radiofrecvență H_y astfel încât o parte din ele au fost transferate la subnivelul $|F, m, \rangle$ datorită acțiunii lui H_v . Evident, transferul are loc și în sens invers, $|F, m' \rangle \rightarrow |F, m \rangle$, astfel încât variația populației subnivelului $|F, m \rangle$ este

$djV \gg n -$

$\sim m' = +m \quad m' \rightarrow +m$

$P(F, m, m', t) \approx P(F, m', m, t)$

$m' = -m$

$\frac{1}{T}$

e $T \frac{d}{dt}$

(4,1)

Acum, de când

noi obținem

$P(F, m, m', t) = P(F, m', m, t)$,

(4,2)

$m' = +m$

$\frac{dN_m}{dt} = P(F, m, t) (n_{m'} - \Pi) - T \frac{d}{dt} \quad (4.3)$

$m' = -m$

adică numărul atomilor care ajung la $|F, m' \rangle$ subnivelul este

$$dA^{n*} = -dN_m.$$

Într-un experiment de dublă rezonanță magneto-optic, atât excitația optică, cât și cea electronică durează mult timp. În consecință, variația $|F, m\rangle$ populația de subnivel este

$$00$$

$$\Delta M \gg \sum \lambda - nm) e$$

$$j$$

$$Tr P (F$$

$$(4,4)$$

Intensitatea luminii reemisă prin emisie spontană corespunzătoare trecerii de la subnivelul $|F, m'\rangle$ la subnivel $|F, m\rangle$ al stării fundamentale este proporțional cu $-\mu \Delta N_m$ unde $A_{m' \rightarrow m}$ este probabilitatea tranziției optice între subnivelurile Zeeman ale nivelului excitat și subnivelurile stării fundamentale.

În condiții de echilibru, ratele de dezintegrare n_m și $n_{m'}$ devin

$$\text{și}$$

$$n_{m'}$$

$$A_{m' \rightarrow m} N_{\mu}, 3q$$

$$N_{f n'} A_{\mu} \Pi_i \Delta \Gamma \mu 3\theta$$

$$\Gamma_e \sim E'''$$

$$(4,5)$$

$$(4,6)$$

respectiv, unde 3θ este intensitatea luminii de excitație, N_m și $N_{m'}$ sunt numărul de atomi din subnivelurile stării excitate $|F, m'\rangle$ și $|F, m\rangle$, respectiv $m' >$, în timp ce N^* este populația subnivelului $|F_x, \mu\rangle$ a stării fundamentale.

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE DE RADIO-FRECVENȚĂ

$$121$$

Diferența de intensități ($\Delta n - 3\sigma$) care poate fi detectată printr-o conexiune în punte a fotomultiplicatorilor este dată de următoarea ecuație:

$$m = -m$$

$$= Y N_m C_m, (4,7)$$

$$m = +m$$

unde coeficienții C_m pot fi calculați din probabilitățile de tranziție. Semnalul de rezonanță magnetică va fi

$$S - \Delta (3n - 3a) - \sum C_m =$$

$$m$$

$$00 \quad t$$

$$1 \quad m \sim \sim \Gamma - \sim r$$

$$= \sum \sum C_m (N_m - N_m') P(F, m, m', t) dt. \quad (4.8) \quad m = -m' - m J$$

$$e \quad n$$

În cazul izotopilor par-pari, $F - J$ este un număr integral, iar probabilitățile de tranziție iau forma

Unde

$$P(F, m, m', f)$$

$$1$$

$$(4,9)$$

iar coeficienții $a_n^{l'}$ pot fi calculați folosind ecuația lui Majorana (3.69). În cele din urmă, semnalul de rezonanță magnetică este

$$1 \quad m \quad m', \quad n \quad 00, \quad f \quad 2n \quad f, \quad iF - 2n. \quad L.$$

$$S = \sum \langle \Gamma \sin - \cos - (N_m - N_m') C_m e^{-T} dt = T e J_0 I 2 \zeta 2 \rangle$$

$$1 \quad r \quad \circ \circ \quad \Gamma t t. \quad V'' \quad -$$

$$- Y \quad K n \quad \sin - I \cdot e^{-T} dt. \quad T e \quad V M \quad 2 \quad J$$

$$(4,10)$$

Pentru a evalua coeficienții K_n trebuie să cunoaștem populațiile N_m create fie prin excitație optică, fie prin excitație electronică, iar integrala ultimului termen devine

$$\sim \sqrt{2n} = -$$

$$\propto I \quad \Gamma' \quad n \quad t$$

$$\sin - e^{-dt} -$$

$$2 \quad J$$

$$- 1$$

$$4 - n^2 a^2$$

1 a, a A

----sin-----1- na. cos - e

Te 22)

e sin2" r-----

2

a2 ræ _

- n (2n - 1) - \ e

2 Jo

Te sin2(*- 0- di

2

(4,11)

2

0

122

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Pentru $\omega = \omega_0 \pm \omega$, dacă $\omega = \omega_0 \pm \omega$, curba de rezonanță semilățime 2

(4.10) se scrie

$$(\Delta\omega)^2 = (\Delta\omega_0)^2 + \alpha (\gamma + b.\backslash . \quad (4.12)$$

Pentru câmpurile slabe de radiofrecvență, termenul din sin2 a este cel mai important? primim

S SÉ - Í " (si» -Γe~ " dr = - A-----fc-7'.'-----
(4.13)

$$T' \circ ' \quad 2'2(\gamma H^{+i-^i} + (\omega - \omega_{,,})!$$

V Pf /

Pentru $I_g - 0$ semilățimea liniei de rezonanță este

$$Do0 = ^{-..} \quad (4,14)$$

Te

Lățimile liniilor (4.10) și (4.13) depind de intensitatea câmpului de radiofrecvență Hr. Aceste linii sunt de obicei numite linii Majorana-

Brossel. Dintr-o anumită valoare a curbelor Majorana-Brossel prezintă o inversiune în obținerea expresiilor pentru liniile de rezonanță magnetică am presupus că nicio altă perturbare, cu excepția H_r , nu acționează asupra atomului în timpul procesului de rezonanță optică.

Integrarea ecuației (4.10) dă modificările populației produse de câmpul de radiofrecvență și, în consecință, profilul de linie al rezonanței magnetice. Pentru cele mai cunoscute cazuri, ecuația lui Majorana (3.69) dă următoarele valori pentru probabilitățile de tranziție $P(F, m, m', t)$ [60] :

$$P(l, 0, 1, t) = 2 \sin^2 - \cos^2 \dots \ll$$

$$2 \quad 2$$

$$P(l, 1, -1, 0) = \sin^4 - \gg$$

$$2$$

$$P(-, \dots \gg \dots \rightarrow q = \sin^2 - \text{etc} \dots$$

$$(2 \ 2 \ 2)^2$$

$$(4, 15)$$

care conduc la profilul de linie al rezonanței magnetice atunci când este substituită în (4.10) după integrare.

Când intensitatea de radiație a excitației optice π conține elemente din toate sub-nivelurile Zeeman ale stării fundamentale și satisface linia largă *

Linie optică în care toate componentele structurii hiperfine au intensități egale.

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

123

condiții de excitație, profilul liniei de rezonanță magnetică este dat de una dintre mărimile S_2 și S_3 sau de o combinație liniară a două dintre ele:

$$\dots M_e) **** \dots$$

$$t_i \ V$$

$$+ \ 4 - \ +(\omega - \omega_{,,}) *$$

$$\kappa \ T_e \ ' \$$

$$(4, 16)$$

$$eu$$

$$\sin^4 \sim di$$

2

$$= \frac{W}{2 \cdot (1 - i21)}$$

$$4(\gamma^1)^2 + 4(\omega - \omega_0)^2 + - (\gamma H_x)^2 - f - (\omega - \omega_0) \ll + \sim \backslash T_e j \quad T_f$$

$$(4,17)$$

$$gip$$

$$2$$

$$M_e)a$$

$$\sin^2 - \cos^2 \sim dt$$

$$2 \quad 2$$

$$M_e)^2$$

$$(\gamma^2)^2 + (\omega - \omega_0)^2$$

$$1 \quad V$$

$$- +4(\gamma^1)^2 + 4(\omega - \omega_0)^2$$

$$-I-----\dot{I} ?-----y \quad (4.18)$$

$$\text{și } v$$

$$(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma^1)^2 + \kappa T_e J \quad '$$

$$Ultima \text{ ecuație devine o curbă în formă de clopot pentru valorile } y_{Hr} <$$

—Când $F8T2$

$\gamma H_y > \dots\dots\dots$ » curba de rezonanță prezintă o inversare și în același timp

VST2

produce două vârfuri plasate simetric în jurul rezonanței. Pentru y_{Hr} $\dots\dots\dots$ »

Separarea acestor două vârfuri este $y_{Hr} \quad y_2$. În acest caz, apare și saturația

(intensitatea semnalului de rezonanță rămâne constantă atunci când este rulat pe o gamă largă). Acesta este de fapt cazul cu nivelul 63PX-Hgl investigat de Brossel [60].

Pentru $-3 \quad (\omega = \omega_0) = 3$, și $\omega = \omega_0 \pm \dots\dots\dots$ putem deriva expresia lui 2

semilătimea curbei de rezonanță (4.18). Dacă $\gamma_{HYTe} = 1$, obținem

4

$$(\Delta\omega)^2 = \frac{1}{4} [1 + 6,13 (\tau R_{iTe})^2].$$

(4,19)

124

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

4.2. Teoria pomparii optice

4.2.1. Teoria fenomenologică a pomparii optice

Problema în pomparea optică este de a descrie teoretic variația de timp a magnetizării care apare în timpul procesului de pompare optică. Pentru a face un astfel de calcul trebuie mai întâi să determinăm magnetizarea gazului în timpul pomparii optice și apoi să studiem variația acestuia cu ajutorul ecuațiilor Bloch.

Experimentele de rezonanță magnetică folosind pomparea optică pot fi descrise prin modele clasice. Un exemplu tipic este teoria fenomenologică a rezonanței magnetice nucleare dată de Bloch [1], [252]. În soluțiile ecuațiilor Bloch pentru anumite cazuri, semnalul de rezonanță este exprimat în funcție de timp; a intensităților fasciculelor longitudinale și transversale față de câmpul magnetic extern H_0 ; și a amplitudinii câmpului de radiofrecvență H_1 .

4.2.1.1. Orientarea și alinierea optică a atomilor

În cazul general, când p sub-niveluri sunt în starea fundamentală a unui sistem de atomi, dependența de timp a densității populației A^* este dată de următorul sistem de ecuații:

$$\frac{dA_k}{dt} = -\lambda_k A_k + \sum_{p \neq k} P_{pk} A_p - A_k \sum_{p \neq k} P_{kp}$$

$$T = \sum_i (P_{ki} + N_i^* \sum_{p \neq k} P_{kp}) + (4,20)$$

$$\frac{dA_s}{dt} = \sum_{k \neq s} P_{sk} A_k - A_s \sum_{k \neq s} P_{sk}$$

unde P_{ks} este probabilitatea de tranziție de la subnivelul k al stării fundamentale la subnivelul s al aceleiași stări printr-un anumit nivel intermediar excitat optic și W_{ks} este probabilitatea tranzițiilor de relaxare direct între subnivelurile s și k .

De obicei $kT \gg E_s - E_k$, astfel încât la echilibru diferența mică dintre populațiile acestor două niveluri poate fi neglijată. Atunci $W^s = W$ pentru orice $s = 1, \dots, p$ și

$$P_{kj} = P_{jk}$$

$$= \frac{1}{2} (4,21)$$

$$\frac{dA}{dt} = -\lambda A - fI$$

și

$$N_s = -N, \quad P \backslash$$

unde $T \backslash$ reprezintă timpul de relaxare longitudinală și N pentru numărul total de atomi în unitate de volum. Introducerea notațiilor

$$p \quad 1$$

$$- \quad (4,22)$$

$$s=l \quad t_p$$

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

125

și

$$(4,23)$$

$$r_{i4}^*$$

primim

$$r_x = -atN-t + \dot{\gamma} P_t, N, + dipT_p(4,24)$$

Având în vedere că nu există un fascicul de lumină care să determine orientarea, adică $P_{sjt} = 0$,

Ec. (4.24) devine

$$dt \quad pTr$$

$$(4,25)$$

astfel încât $1 \backslash$ este timpul de relaxare longitudinală.

Pentru parametrul de orientare care implică două niveluri învecinate avem expresia

$$N_i - N \quad \kappa$$

$$V_{ik} = \quad \text{-----} (4,26)$$

N

Introducând $- \quad " = 0$ în (4.24) obținem valoarea staționară a orientării d_i

parametru pentru două niveluri învecinate:

$$1 \quad \underline{\quad} \quad 1 \quad \underline{\quad} \quad 1$$

$$J/\tau = A \quad \underline{\quad} = \quad \text{?} \hat{i} \quad \underline{\quad}. \quad (4 \quad 27)$$

$$p \backslash \quad v \quad 1$$

$$s = l$$

Această variație în timp a gradului de orientare poate fi calculată pentru unele cazuri speciale. În cazul a două sub-niveluri în stare fundamentală, avem

$$- \quad - (P_{12} + \kappa_{12}) \text{ nr}, \quad - (P_{11} + W'_{21}) \text{ nra}.$$

di

$$- \quad \text{ll } v = (p + \quad <V_2 - (P_{12} + \kappa_{12}) \text{ NL. (4.28)}$$

dt

Din (4.26) și (4.28) obținem dependența de timp a gradului de orientare al atomilor:

$$AL = A \int A_i = -L (\kappa - rx), \quad (4.29)$$

$$di \quad di \quad l \quad H - N_2 \quad J \quad \tau,$$

126

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

•Unde

$$\hat{i}i + T_p$$

și

$$X = -4 - (4,31)$$

$$T_t \wedge T_v$$

În expresiile de mai sus se folosesc următoarele notații:

$$P \quad \text{---} \quad P$$

$V_p = \text{---}$ gradul de orientare al atomilor datorat unei cauze externe

$$\hat{i}'z_i + A_r$$

(lumină emoționantă);

$V_T = \text{---}$ gradul de orientare preexistent

$$I_{Fa} + I_{T12} \quad 2 \quad kT$$

datorita distributiei Boltzmann;

$\text{---} = P_{21} + P_{12}$ – probabilitatea de tranziție datorată excitației optice ;

T_p

-- = $\rho_{21} + \rho_{12}$ – probabilitatea de tranziție datorită proceselor de relaxare. T_1

Rezolvând (4.29) se dă comportamentul ansamblului de atomi în stare de echilibru atins în timpul pompării optice. Dacă gradul de orientare este cunoscut în momentul $t = 0$, adică $V(0) = V_T$, la un moment ulterior t acesta devine

$$V(t) = \rho_{11} - e^{-t/T_1} + V_T e^{-t/T_1}. \quad (4.32)$$

În regimul permanent de pompare optică, adică pentru $t \gg T_1$ avem $V(t) = \rho_{11}$.

În experimentele efectuate până acum, ansamblul de atomi este iluminat la o frecvență de rezonanță $\nu = \nu_{12}$ și, în consecință, $\rho_{11} - \rho_{22} = 1$ și $V_p = 1$. Întrucât ansamblul de atomi se află în starea unui gaz rarefiat, $T_p \gg T_1$, astfel încât $V_T \ll 1$ și

$$V(t) = -1 + e^{-t/T_1} = -1 + e^{-Ht}, \quad (4.33)$$

unde

H este intensitatea fascicului luminos excitant și a este o constantă de proporționalitate.

Atomii sunt orientați optic prin iluminarea ansamblului de atomi al elementului studiat cu lumină polarizată σ_+ sau σ_- . Orientarea poate fi atinsă atunci când pentru numărul p de subnivele ale stării fundamentale se are $p \geq 2$. Atomii sunt aliniați optic prin iluminarea cu lumină nepolarizată ($\sigma = \sigma_+ - \sigma_-$) de-a lungul direcției câmpului magnetic extern H_0 . Acest lucru poate fi realizat numai pentru un număr de sub-niveluri de stare fundamentală $p \geq 2$. Pentru a distinge între alinierea optică și orientarea optică se caută magnetizarea gazului.

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTĂ

127

4.2.1.2. Ecuațiile Bloch pentru pomparea optică

Componenta de magnetizare a gazului de-a lungul direcției de propagare a fascicului longitudinal z al pompei optice este proporțională cu gradul de orientare al atomilor.

$$- \gamma N V_z = - \frac{A}{H_0} V_z, \quad (4.34)$$

unde μ este momentul magnetic al atomului și M_0 este momentul magnetic al sistemului de atomi pe unitate de volum.

Deci, a studia comportamentul semnalului într-un experiment de rezonanță magnetică folosind pomparea optică, înseamnă a studia comportamentul magnetizării care decurge prin orientarea optică a atomilor de gaz paramagnetic. Sugestia [37], [252] folosește ecuația fenomenologică a lui Bloch pentru a studia variațiile magnetizării

nucleare și oferă expresii ale semnalului în funcție de timp, de intensitățile luminii longitudinale (sau transversale) și de amplitudinea câmpului de radiofrecvență.

Folosind expresia

iar ținând cont de (4.29) obținem

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} (M_z - M_z^0) + \gamma (M_x H_x + M_y H_y - M_z H_z) = 0, \quad (4.36) \\ \text{unde } & M_z^0 = \mu_N \hbar \gamma / k_B T \\ & M_x^0 = \mu_N \hbar \gamma / k_B T \\ & M_y^0 = \mu_N \hbar \gamma / k_B T \\ \text{și } & M_z = \mu_N \hbar \gamma / k_B T \end{aligned}$$

Rezolvând ecuația (4.36), obținem următoarea expresie pentru magnetizarea în stare staționară a atomilor de gaz situați în câmpul extern H_0 sub acțiunea fasciculului introdus în momentul $t = 0$:

$$M_z = M_z^0 (1 - e^{-\gamma H_0 t}). \quad (4.37)$$

Dacă direcția câmpului magnetic H_0 nu coincide cu direcția fasciculului z , trebuie să luăm în considerare și în partea dreaptă a lui (4.36) componenta z a momentului forțelor care acționează asupra atomului datorită câmpului magnetic extern:

$$+ \frac{1}{2} (M_z - M_z^0) - \gamma (M_x H_x + M_y H_y) = 0. \quad (4.38)$$

dt

Ecuatiile corespunzătoare variațiilor componentelor de magnetizare M_x și M_y se obțin în mod similar. În cele din urmă, următoarele ecuații Bloch

128

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

dați variația în timp a magnetizării care rezultă din orientarea optică a atomilor de gaz paramagnetic:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} (M_x - M_x^0) - \gamma (M_y H_z - M_z H_y) = 0, \quad \text{di } \tau \\ & \frac{d}{dt} (M_y - M_y^0) + \gamma (M_z H_x - M_x H_z) = 0, \quad (4.39) \end{aligned}$$

dt τ^2

$$- \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (M_z - M_z^0) - \gamma (M_x H_x + M_y H_y) = 0.$$

di T_j

Absența unui fascicul de orientare, adică $32 = 0$, dă ecuațiile Bloch corespunzătoare cazului RMN [41]–[43].

Într-un experiment de rezonanță, pe lângă câmpul magnetic H_0 , trebuie luat în considerare și efectul câmpului de radiofrecvență asupra procesului de orientare a atomilor:

$$H_x = \cos \omega t,$$

$$H_y = H_r \text{ fără } \omega t.$$

În acest caz, ecuațiile Bloch (4.39) iau următoarea formă:

$$+ \sim \{M_x - M^x - M_y H_0 - M_z H_r \sin \omega t\} = 0, \quad \tau^2$$

$$+ - \{M_y - M_y^0\} - \gamma \alpha (M_z H_x \cos \omega t - M_x H_0) = 0, \quad (4,40)$$

$$\frac{d}{dt} \quad \tau^2$$

$$+ M_r + - (M_r - M_r) - \gamma \alpha (M_x \text{ Dacă } \sin \omega t - M_r \cos \omega t) =$$

$$\frac{d}{dt} \quad T_j$$

4.2.1.3. Integrarea ecuațiilor Bloch pentru pomparea optică

Ecuațiile (4.40) pentru amplitudini arbitrare ale câmpului de radiofrecvență sunt rezolvate luând în considerare sistemul de coordonate care se rotește cu frecvența $\omega = \omega_2$ în jurul axei z. Prin modificarea variabilelor

$$u = M_y \cos \omega t - M_v \text{ fără } \omega t, \quad v = - (M_x \text{ fără } \omega t - M_y \cos \omega t),$$

$$(4,41)$$

$$\text{ecuațiile (4.40) devin}$$

$$\frac{d}{dt} u, \quad u, zA$$

$$-1 - H(\Delta \omega) V$$

$$\frac{d}{dt} \quad \tau^2$$

$$\frac{d}{dt} v, \quad v \zeta. 4$$

$$-4 - (\text{Intră}$$

$$\frac{d}{dt} \quad \tau^2$$

$$dM_2 \quad M \zeta M Z_1$$

$$\tau_1 T_1 \quad -$$

$$\cos \omega t - M_1 / | > \sin \omega t$$

$$\tau^2$$

$$\sin \omega t - \text{al meu}, \cos \omega t$$

$$(4,42)$$

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

În orice experiment de rezonanță magnetică, curba de rezonanță este înregistrată automat. Aceasta se realizează prin modularea câmpului magnetic H_0 printr-un câmp alternativ $H_m = \Delta H \sin \Omega t$. Integrarea sistemului de ecuații Bloch (4.42) oferă profiluri de linii foarte diferite pentru semnale în funcție de rata de variație a H_z produsă prin măturare.

În cazul unei măturări lente

$$\frac{dM_z}{dt} = 0.$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \frac{dM_y}{dt}$$

iar ecuațiile (4.42) au următoarea soluție:

$$M_x = \frac{\tau_2 \Delta \omega}{1 + (\tau_2 \Delta \omega)^2} (M_z \sin \omega Z + M_y \cos \omega Z) + M_x \cos \omega Z - M_y \sin \omega Z + \gamma \alpha \hbar \bar{\zeta} \Delta \omega \tau_1$$

(4,43)

$$1 + (\tau_2 \Delta \omega)^2,$$

(4,44)

$$\tau_2 \frac{dM_z}{dt} = M_z \cos \omega Z - M_y \sin \omega Z - \gamma \alpha \hbar M_z H_x \tau_2$$

$$1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2$$

→ →

unde $\Delta \omega = \gamma \alpha H + \omega$, și $v(\Delta \omega)$ și $n(\Delta \omega)$ permit o soluție a magnetizării M_x și M_y ; în sfârșit, în cazul măturării lente avem următoarele expresii pentru componentele de magnetizare:

$$M_x = \frac{M_z}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} + \frac{\tau_2 (\frac{dM_z}{dt})}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} (M_z \cos \omega Z + M_y \sin \omega Z)$$

$$M_y = \frac{\tau_2 (\frac{dM_z}{dt})}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} (M_z \sin \omega Z - M_y \cos \omega Z) + \frac{M_z}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} \sin \omega Z$$

$$M_y = \frac{\tau_2 (\frac{dM_z}{dt})}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} (M_z \sin \omega Z - M_y \cos \omega Z) + \frac{M_z}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} \sin \omega Z$$

$$M_y = \frac{\tau_2 (\frac{dM_z}{dt})}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} (M_z \sin \omega Z - M_y \cos \omega Z) + \frac{M_z}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} \sin \omega Z$$

$$M_y = \frac{\tau_2 (\frac{dM_z}{dt})}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} (M_z \sin \omega Z - M_y \cos \omega Z) + \frac{M_z}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} \sin \omega Z$$

$$1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2$$

(4,45)

$$M_z = \frac{M_z}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} + \frac{\tau_2 (\frac{dM_z}{dt})}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2} (M_z \cos \omega Z - M_y \sin \omega Z)$$

$$\zeta = \frac{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2 + (\gamma \alpha \hbar J_2 \cdot \tau_x \tau_2}{1 + (\tau_2 \frac{dM_z}{dt})^2}$$

$$- \gamma \alpha \hbar J_2 (M_x \sin \omega Z + M_y \cos \omega Z)$$

$$1 + (t_2 \cdot D_0)^2 + (g_a \gamma^2 \cdot T_x t_2).$$

Ecuatiile (4.45) pentru magnetizări trebuie să se reducă la cele obținute în cazul RMN [41], [42] când $\beta = 0$. Într-adevăr, avem în acest caz $M_z = M_0$, $M_x = M_y = 0$, $T_1 = T_x$, $\tau_2 = T_2$ și ecuațiile (4.45) devin

$$M_x = M_0 \frac{\sin \omega Z}{\omega T_2} \cos \omega Z + \sin \omega Z$$

$$M_y = M_0 \frac{\sin \omega Z}{\omega T_2} \sin \omega Z$$

$$1 + (D_0 \cdot T_2)^2 + (c \cdot \gamma^2 T_x T_2,$$

$$\Lambda, \quad \text{și } \tau \cos \omega Z (\Gamma \omega); T_2 \sin \omega Z$$

$$U = 0 \quad 1 + (D_0)^2 + c^2 H^2 T_1$$

$$1 + (D_0)^2 \cdot T_1$$

(4,46)

$$M_z = M_0 \frac{1 + (\Delta \omega)^2 T_1^2 + \gamma^2 T_1 T_2}{1 + (\Delta \omega)^2 T_1^2 + \gamma^2 T_1 T_2}$$

130

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

adică se obțin soluțiile corespunzătoare ecuațiilor Bloch pentru cazul RMN:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_z - M_z H_y \sin \omega t - M_x H_z \cos \omega t)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z H_x - M_x H_z \sin \omega t - M_y H_x \cos \omega t)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (M_x H_y - M_y H_x \cos \omega t - M_z H_y \sin \omega t) \quad (4.47)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_z - M_z H_y \sin \omega t - M_x H_z \cos \omega t)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z H_x - M_x H_z \sin \omega t - M_y H_x \cos \omega t)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (M_x H_y - M_y H_x \cos \omega t - M_z H_y \sin \omega t)$$

Dacă se ia în considerare și acțiunea grinzii transversale x sau y, soluțiile ecuațiilor Bloch au forma:

$$M_x = M_0 \frac{\sin \omega Z}{\omega T_2} \cos \omega Z + \sin \omega Z$$

$$1 + (t_2 \cdot D_0)^2 + (c \cdot \gamma^2 T_x T_2,$$

$$M_y = M_0 \frac{\sin \omega Z}{\omega T_2} \sin \omega Z$$

$$1 + (D_0 \cdot T_2)^2 + (c \cdot \gamma^2 T_x T_2,$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + (\Delta \omega)^2 T_1^2 + \gamma^2 T_1 T_2}{1 + (\Delta \omega)^2 T_1^2 + \gamma^2 T_1 T_2}$$

$$Z = 1 + i \omega (\omega_x - \omega)^2 + \tau_x \tau_2 (g_a H)^2$$

Prin intermediul magnetizării, este ușor să obținem expresii pentru semnalele de rezonanță magnetică folosind relațiile

$$S_z = 3Z$$

$$X''$$

$$(4,49)$$

pentru semne longitudinale și

$$S_x = 3y \cdot v_x V_x$$

$$(4,50)$$

pentru semnalele transversale, ambele facând evidentă proportionalitatea dintre semnal și intensitatea luminii Traversarea celulelor de absorbție.

Calculul semnalului longitudinal S_z arată concurența dintre pomparea optică de către fasciculul z , $3Z$ pe de o parte, și procesul de relaxare termică și efectul fasciculului transversal x sau y asupra intensității fasciculului z , pe de altă parte. Prin urmare, în cazul rezonanței, adică $\Delta\omega = 0$, expresia semnalului longitudinal ia forma

$$S_i = \dots M > V \cdot +$$

$$JW. ! i + (\gamma \ll \ll 1)^2 \tau_1 \tau_2$$

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

131

Unde

$$M_z, =$$

$$\langle xz \rangle T \pm 3Z$$

$$1 + ar Tr 3Z$$

$$(4,52)$$

Din expresiile de mai sus mai constatăm că în procesul de orientare optică lățimea liniei de rezonanță crește. Fasciculele transversale x sau y sunt modulate în amplitudine la frecvența ω . Deoarece $V_x = M_x M_q l = \sin \theta \cos \alpha > l_i$, obținem

%

$$V_x \sin \theta \cos \alpha > l_i, \quad (4.53)$$

adică semnalul transversal se modifică armonic cu frecvența Larmor ω_L .

Ecuatiile Bloch pot fi rezolvate în cazul baleiajului rapid în același mod ca și în cazul metodelor radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență. Soluția ecuațiilor Bloch (4.40) în cazul regimului tranzitoriu, când rezonanța este realizată ($\Delta\omega = 0$), este interesantă deoarece arată cum se obțin timpii de relaxare τ_1 , τ_2 și respectiv T_2 din forma semnalului. Sistemul de ecuații (4.40) devine

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

$$M_x = M_0 \cos(\omega t) e^{-t/T_2}, \quad M_y = M_0 \sin(\omega t) e^{-t/T_2} \quad (4.54)$$

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

$$T_j = \frac{1}{\gamma^2 M_0^2} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

Din (4.54) obținem

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

$$\tau_1 = T_1$$

$$(4.55)$$

Această ecuație diferențială are o soluție de forma

$$M_z = A_1 e^{-t/T_1} + A_2 e^{-t/T_2} + M_0$$

$$M_z = A_1 e^{-t/T_1} + A_2 e^{-t/T_2} + M_0$$

$$1 - \frac{A_1}{M_0} = \frac{A_2}{M_0} \quad (4.56)$$

$$(4.56)$$

unde A_1 și A_2 sunt determinate din condițiile inițiale și

$$1 - \frac{A_1}{M_0} = \frac{A_2}{M_0}$$

$$T_1, T_2 = \frac{1}{\gamma^2 M_0^2} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \pm \frac{1}{\gamma^2 M_0^2} \sqrt{\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)^2 - \frac{4}{\gamma^2 M_0^2}}$$

$$T_2 = \frac{1}{\gamma^2 M_0^2} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) - \frac{1}{\gamma^2 M_0^2} \sqrt{\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)^2 - \frac{4}{\gamma^2 M_0^2}}$$

Văcând $\gamma H \tau_1 \ll 1$, soluția ecuației diferențiale (4.55) este

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

o sumă a două exponențiale, ceea ce indică faptul că diferența populației merge de la Λ/θ la 0. Dacă θ este foarte mic, în consecință, acest caz este de

nici un interes din punct de vedere experimental.

132

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

1.1.1. 1. λ

Dacă $\gamma \alpha \ll \omega$ ----- urmează

2. ($\tau \ll \tau_c$)

Mz

1 + $(\gamma \alpha)^2 \tau_c^2$

(4.57)

adică în acest caz soluția ecuației (4.55) este dată de un exponențial înmulțit cu un termen periodic. De obicei, condiția $\gamma \alpha \ll \omega$ este

2. ($\tau_c^2 \ll \tau$) și termenul periodic variază suficient de rapid pentru a fi observat experimental înainte de a fi complet amortizat, hene

2. ($\tau \ll \tau_c$)

și

Mz =

_____ Mzq _____

1 + $(\gamma \alpha)^2 \tau_c^2$

$(\gamma \alpha)^2 \tau_c^2$

1 + $(\gamma \alpha)^2 \tau_c^2$,

$\cos(\gamma \alpha \tau_c)$

τ_c^2

2 $(\gamma \alpha \tau_c)$

păcat $(\gamma \alpha \tau_c)^2$

(4.58)

$\Lambda^2 \omega$

Soluția (4.58) este similară cu cea obținută în cazul orientării lui Hg199 [105] derivată prin intermediul formalismului matricei de densitate. Trebuie subliniat că tehnicile de modulare a fasciculului încrucișat prezintă un interes deosebit în studierea diferitelor aspecte ale rezonanței magnetice. Deci, optica? Metoda dă nu numai aceleași rezultate ca și metodele radio-electronice de spectroscopie cu frecvență radio, dar necesită doar cantități mici de materie – de ordinul 10^{13} atomi cm^{-3} , sau în unele cazuri de ordinul 10^{12} atomi cm^{-3} .

4.2.1.4. Remarci

Intuitiv, situația se prezintă astfel [191]: într-un experiment de rezonanță magnetică privind o stare fundamentală, când atomul este iradiat cu o undă electromagnetică de o frecvență apropiată de $\omega = \gamma / \hbar$ tranziția

$$I \mu \rightarrow -H \mu + 1 \rightarrow,$$

apare. Deoarece toate sub-nivelurile $| \mu \rangle$ din starea fundamentală au aceeași paritate, tranziția este indusă de câmpul electromagnetic $\mathbf{R}_x(\omega)$ al unde. Tranzițiile dipolului magnetic care au loc îndeplinesc regulile de selecție $\Delta \mu = \pm 1, 0$.

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

133

Trei sisteme de referință sunt acum definite: $oxyz$ care este fix, $OXYZ$ care se rotește în jurul lui Oz cu o viteză ω și un sistem de referință Larmor care se rotește în jurul lui Oz cu o viteză ω / γ (Fig. 80). Când $H_r = 0$, mișcarea electronilor atomici în sistemul Larmor este aceeași ca în sistemul de referință fix în absența ω Hz, adică în acest sistem câmpul magnetic efectiv văzut de atom este zero. Când $H_y = j = 0$ și condiția de rezonanță $\omega = \omega / \gamma$ este îndeplinită, atomul vede, în Sistemul de referință rotindu-se cu viteza ω , doar câmpul M_x , care apare acum ca un câmp magnetic static. Când pomparea optică creează un moment atomic intrinsec în starea $| \mu \rangle$, acest moment realizează o precesie Larmor în jurul lui H_x (Fig. 81).

Fig. 80. – Cadrele dreptunghiulare fixe și rotative într-un experiment de rezonanță magnetică. Poziția câmpurilor magnetice H_y și H_r .

Fig. 81. – Cazul pompei optice în care s-a creat un moment atomic intrinsec în starea $| \mu \rangle$ care se rotește cu o viteză Larmor în jurul lui H_r care în cadrul rotativ apare ca un câmp static.

Relaxarea termică a stării fundamentale și fasciculele optice utilizate atât pentru pomparea optică, cât și pentru detecție distrug starea $| \mu \rangle$, excitând atomul. De altfel, atât în prezența relaxării termice, cât și a excitației optice, precesia Larmor a atomului în jur durează doar un timp t , care este de ordinul duratei medii de viață θ a stării fundamentale. Deoarece durata medie de viață a atomilor variază aleatoriu, la un moment dat t momentele magnetice se distribuie în planul YOz (Fig. 82). În consecință, magnetizarea totală M a atomilor de-a lungul Oz scade și apare o componentă v de-a lungul Oy (Fig. 83).

Este evident că dacă $\gamma \approx 0$, v este zero ; când $\gamma \approx 2\pi$, direcțiile momentelor magnetice intrinseci sunt distribuite uniform în planul YOZ și v este, de asemenea, zero.

Cazul când magnetizarea v se rotește în planul xoy cu o viteză unghiulară ω în raport cu cadrul fix este de interes deosebit. Presupunând că $\omega = f\omega_0$ atomul vede în cadrul ω -rotativ două câmpuri: unul dintre ele (de-a lungul Oz) egal cu $H_z = - \hbar \omega / \gamma$ întrucât în acest cadru electronii atomilor se rotesc cu γ

o viteză ω/γ , iar cealaltă de-a lungul OX, egală cu H_x (Fig. 84). În acest caz,

134

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

momentele magnetice suferă precesia Larmor în legătură cu câmpul magnetic efectiv rezultat din adăugarea lui H_x și H_z — Rețineți că apar două componente ale magnetizării totale a vaporilor: componenta u de-a lungul OX și componenta v de-a lungul OY. La rezonanța $\omega = \omega_0$, $u = 0$ (Fig. 84) și își schimbă semnul

Fig. 82. — Distribuția Fig. 83. — Proiectul-

a momentelor magnetice în planul YOZ; scăderea magnetizării totale M a atomilor de-a lungul axei OZ și apariția componentei v .

țiuni ale momentului M în cadrul OXYZ.

camp.

pentru $\omega = \omega_0$; componenta v este maximă pentru $\omega = \omega_0$ (Viteza de precesiune în jurul câmpului efectiv este minimă în acel moment), în timp ce $\omega > \omega_0$ v scade, păstrând același semn. Cele două componente u și v se rotesc în raport cu cadrul fix Oxyz cu viteza câmpului rotativ ω .

Din această analiză rezultă că aplicarea simultană a unei pompe optice și a unui câmp magnetic rotativ în vecinătatea frecvenței de rezonanță

MULTE METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENȚĂ

135

produce, la temperatura obișnuită, o magnetizare transversală totală a atomilor în starea fundamentală. Această magnetizare se rotește în raport cu cadrul fix cu viteza câmpului H_r (dar nu cu viteza $\omega > f$).

Cele două componente u și v (u în fază cu u și v în cuadratura cu H_x) au fost calculate în cadrul modelului prezentat mai sus: teoria fenomenologică a pomparii optice. Componenta u reprezintă curba de dispersie în timp ce componenta v reprezintă curba de absorbție.

4.2.2. Teoria cuantică a pomparii optice

Teoria cuantică a pomparii optice se ocupă de evoluția unui ansamblu de atomi cu structură Zeeman în stare fundamentală și iluminați de o sursă care emite linia rezonanței lor optice. Atomii evoluează în starea excitată prin absorbția fotonului și apoi revin la starea fundamentală prin emiterea altor fotoni. Aceasta modifică populațiile subnivelurilor de stare fundamentală și coerența existentă între ele.

Mai jos, schițăm rezultatele obținute într-un studiu detaliat al ciclului de pompare optică [40], [253]. Această teorie dă evoluția în timp a matricei de densitate care descrie un ansamblu de atomi pompați optic. Ecuațiile obținute au explicat cantitativ experimentele anterioare și au prezis noi efecte care au fost confirmate experimental.

Toate experimentele de pompare optică au în comun proprietățile de absorbție și emisie spontană, iar rezultatele importante din toate experimentele de pompare optică provin dintr-un studiu al acestor procese. Ceea ce se schimbă de la un experiment de pompare optică la altul este evoluția generală a stării excitate și a stării fundamentale a sistemului de atomi. Astfel, un studiu generalizat evidențiază evoluția în timp a matricei de densitate reprezentând ansamblul de atomi supuși pomparii optice și câmpului magnetic de radiofrecvență care produce rezonanța magnetică.

În calculele făcute până acum [40], [190], [253] s-au folosit următoarele notații:

- atomii studiați au o structură Zeeman în starea fundamentală (subnivelurile $| \mu \rangle$ ale energiei $\mu\omega$) și în stările excitate (subnivelurile m ale energiei $K_0 + \mu\omega$). Pentru comoditate, se presupune că $\hbar = c = 1$ (Fig. 85):
- iluminarea atomilor se realizează printr-un ansamblu de N fotoni având vectorii de undă $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$, toți paraleli între ei. Polarizarea celor N fotoni este definită de vectorul unitar \mathbf{e} , normal la \mathbf{k}_1 . Deoarece N este foarte mare, se presupune o distribuție a numerelor de undă având o densitate $u(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$ în intervalul $(\mathbf{k}, \mathbf{k} + d\mathbf{k})$. Se presupune că lățimea Δ a distribuției spectrale $u(\mathbf{k})$ este centrată în jurul lui \mathbf{k}_1 (Fig. 86), îndeplinesc condițiile:

Γ – lățimea naturală a nivelului excitat; $\Delta > \omega_B$ – separarea Zeeman în stare excitată; $\Delta < \omega_B$ – separarea Zeeman în starea fundamentală.

136

METODE OPTICAI DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENTA

Pentru dovada acestui model care descrie excitația luminii, consultați [253].

Pentru sistemul de câmp de atom și radiații sunt alese trei state diferite:

- a) Statele $| \mu \rangle$, corespunzător atomului din subnivelul μ al stării fundamentale în prezența a N fotoni și având energia $\mu\omega$;

b) Statele $|m; -K_i\rangle$ corespunzător atomului din subnivelul $|m\rangle$ a stării excitate cu energia $K_0 - K_i + m\omega\beta$, fotonul (K_i, ex_0) al fasciculului luminos fiind absorbit.

Statele $|\mu; K_i; K, 7.\rangle$ corespunzător atomului din subnivelul μ al stării fundamentale, fotonul (K_i, ex_0) fiind absorbit și protonul (K, ex) fiind reemis, energia acestei stări fiind $K - K_i + \mu\omega/$.

Fig. 85. – Ilustrație schematică care explică pomparea optică. Sunt indicate notațiile folosite în teoria cuantică a pomparii optice.

REGATUL UNIT)

Fig. 86. – Forma liniei de excitație optică utilizată în pomparea optică.

Valorile date pentru energiile acestor trei stări corespund cazului de lipsă de cuplare între atom și câmpurile de radiație. Scopul calculului este următorul. Fie reprezentată starea sistemului în momentul $t = t_0$ prin

$$|T^0\rangle = \sum a_l |r^0\rangle \otimes |N\rangle$$

μ -

Datorită cuplării dintre atom și câmpul de radiație la un moment t suficienți doză până la t_0 această stare devine

$$|F(t)\rangle = \sum (|IP\rangle + X^* |0_m; -k_i(t)\rangle \otimes |m; K_i\rangle + \mu |m, i$$

$$+ \sum \hat{A}(-4\epsilon\lambda |0\rangle \mu; -\zeta; \kappa, \lambda). \mu, i, K, \lambda$$

14 59)

Întrebarea aici este să calculăm $|\Psi(t)\rangle$ cu condiția ca $|\Psi(t_0)\rangle$ este cunoscut. Într-un astfel de calcul este de interes un studiu al sistemului atomic, deci calculăm trei

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

137

tipuri de matrice de densitate prin medierea tuturor atomilor identici ai vaporilor și prin însumarea tuturor fotonilor absorbiți sau emiși. Acestea sunt:

$$\sigma_{15}^i(t) = \langle \sigma_i^+ \sigma_i^- \rangle(t) = \langle \sigma_i^+ \sigma_i^- \rangle(t)$$

$$\langle N^i \rangle = \sum (4,60)$$

i, K, λ

$$\sigma_{mm'}^i(t) = \sum \langle a_{m-}, -K_f(t) | \sigma_i^+ | \sigma_i^- \rangle(t)$$

La un moment dat t ansamblul de atomi din starea excitată și fundamentală poate fi descris prin matricele de densitate $\langle s_{mm'}^i(t) \rangle$ și

$\sigma_{\mu\lambda}'(t) = \sigma^{\wedge},(t) + \sigma^{<\wedge},(t)$, respectiv. Calculele încearcă să determine viteza de evoluție a acestor două matrici de densitate și să estimeze cantitativ lumina absorbită $L_a(ex,,)$ și $L_f(ex)$ reemisă pe unitatea de timp de către ansamblul de atomi (de exemplu, reprezentând polarizarea lumina excitantă și ex pentru cea a luminii emise).

Cu aceste condiții îndeplinite, ciclul de pompare optic poate fi împărțit în trei etape independente complet separate în timp:

- absorbția unui foton, proces care durează de ordinul Δ^{-1} (cel mai scurt dintre timpii implicați în problemă). În urma acestui pas, atomul, inițial în starea fundamentală $|\mu\rangle$ este adus în starea de excitat;
- evoluția corespunzătoare a stării excitate sub influența efectului Zeeman și a cuplării hiperfină. Durata acestor două procese este de ordinul duratei medii de viață, τ , a stării excitate. Această evoluție este descrisă de Hamiltonianul Zeeman și de Hamiltonianul cuplajului hiperfin IJ , adică de $H = a IJ + \mu_B H (g_J J + g_I I)$. În acest timp există o probabilitate finită de inversare a momentului unghiular nuclear legat de apariția anumitor state. Această posibilitate este mică dacă durata stabilirii cuplajului hiperfin a^{-1} este mică în comparație cu durata medie de viață τ a nivelului excitat și în cazul unui câmp magnetic puternic când, datorită decuplării dintre J și I , starea excitată capătă o evoluție sub acțiunea hamiltonianului Zeeman care nu amestecă statele aceluiași m ;
- revenirea atomului la starea fundamentală prin emisie spontană. Deoarece energia de tranziție optică este mai mare decât Γ , acest proces poate fi considerat ca fiind instantaneu în comparație cu perioadele efectului Zeeman și cuplajului hiperfin.

Prin urmare, eficiența de pompare optică pare să depindă de raportul cantităților a , Γ și $\mu^{\wedge}H$.

În ceea ce privește natura fasciculului luminos de pompare optică, se pot face următoarele ipoteze:

- fasciculul poate fi descris în termeni de fotoni;
- faza luminoasă are un caracter incoerent (nu există moment dipol electric total pentru ansamblul de atomi);
- emisia indusă poate fi ignorată, în comparație cu emisia spontană.

138

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Pentru a stabili ecuațiile de evoluție, luăm în considerare faptul că evoluția în timp a vectorului de stare al întregului sistem este descrisă de ecuația Schrödinger:

$$i \quad -|T(t) \rangle = \mathcal{H}|T(\Gamma)\rangle, \quad (4,61)$$

dt

unde $H = H_0 + H_z$ este Hamiltonianul sistemului (H_0 fiind energia atomului și a câmpului de radiații și H_z cuplarea dintre atomi și câmpul de radiații). Singurele elemente ale matricei care nu dispar de H_z sunt date de

$$\langle \mu | H_z | m \rangle - K t = A_{ki} e^{-iR} \langle 1A | \rho | m \rangle \quad (4,62)$$

și

$$\langle \mu; -\vec{U}; \vec{E}, X | H, | m; -\lambda \zeta \rangle = \langle \mu | w \rangle, \quad (4,63)$$

→

unde D este proporțional cu momentul dipol al atomului, depinde de funcțiile de undă ale atomului și este proporțional cu $(KK)^{-1}$, iar $R = R_0 + vt$ determină poziția atomului în funcție de v .

Procedând la reprezentarea interacțiunii față de H_0 ,

$$| \Phi(t) \rangle = e^{iH_0 t} | \Psi(t) \rangle, \quad (4,64)$$

$$H_z(t) = e^{iH_0 t} H_z e^{-iH_0 t}, \quad (4,65)$$

$| \Phi(t) \rangle$ având expansiunea :

$$| \Phi(t) \rangle = \sum_l \langle l | \Phi(t) \rangle | l \rangle = \sum_l \langle l | \Phi(t) \rangle | l \rangle$$

$$\mu, m, t$$

$$H_z = \sum_k \langle k | H_z | l \rangle | k \rangle \langle l |$$

$$\mu, i, K, \lambda$$

Scriind explicit ecuația Schrödinger:

$$i \hbar \frac{d}{dt} | \Phi(t) \rangle = H | \Phi(t) \rangle$$

$$(4,66)$$

$$(4,67)$$

obținem următoarele ecuații:

$$i \hbar \frac{d}{dt} \langle l | \Phi(t) \rangle = \sum_k \langle l | H_z | k \rangle \langle k | \Phi(t) \rangle$$

$$dt, m, i$$

$$1 - \langle l | \Phi(t) \rangle = 2 \langle m | \Phi(t) \rangle - K H_z(t) | \mu' \rangle \langle b^* +$$

$$+ \sum_k \langle k | H_z(t) | \mu' \rangle \langle k | \Phi(t) \rangle$$

$$m', K, l$$

$$i \hbar \frac{d}{dt} \langle \lambda | \Phi(t) \rangle = \sum_k \langle \lambda | H_z | k \rangle \langle k | \Phi(t) \rangle$$

Sh ni

(4,68')

(4,68")

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

139

Acest sistem de ecuații descrie diferitele etape ale ciclului de pompare optică: absorbția unui foton urmată de excitarea atomului (4.68), evoluția stării excitate (4.68') și reemisia unui foton și revenirea la starea fundamentală (4,68").

4.2.2.1. Studiul excitației optice

Dintr-un studiu al excitației optice se poate calcula rata de schimbare a $d\langle \sigma \rangle$

matrice $\rho_{\mu\mu'}$, $\rho_{\mu\mu'}$, corespunzătoare matricei ρ , în

dt

reprezentarea interacțiunii.

a) Evoluția stării fundamentale. Această evoluție este descrisă de μ . Calculul constă în eliminarea $Z > \mu' : \hat{H}$; κ , λ între (4.68*) și (4.68) și apoi $\mu \mu' : \hat{H}$ între (4.68) și (4.68"). Metoda clasică a electrodinamicii cuantice este utilizată în calculele [4]. Se obține [253]

$$(\dot{\rho}_{\mu\mu'} = -i[\rho_{\mu\mu'}, H] + \lambda D_{\mu\mu'} - 6\lambda(\mu_{\mu'})\omega/\zeta > \mu.(\lambda), (4,69)$$

$$\kappa = 2\text{Tr} \rho_{\mu\mu'}$$

Unde

$$\hat{C}^{\mu}$$

$$-1\Gamma = (+0:\Pi D_0|\mathcal{L}|a\text{-----}d\zeta. (4,70)$$

$$ik - ik, + *, \hat{I}op + (yl$$

$$\Delta f' = \mu + \mu' (K) I LZ 12\text{-----} dK (4,71)$$

și

$$L_{mm'} = 2 < \mu I 'DI m > < m I e \setminus DI \mu' > . (4.72)$$

m

Prin urmare, _____ este interpretată ca fiind proporțională cu probabilitatea pe unitatea de timp

T_p că atomul părăsește starea fundamentală după absorbția unui foton și A^{μ} este durată medie de viață, Γ_{μ} , a subnivelului μ ; T_p depinde de μ prin A^{μ} , adică de starea de polarizare a luminii și este invers proporțional cu intensitatea luminii excitante la frecvența de absorbție deplasată de efectul Doppler $\omega_0 + \omega_{Dv}$; T_{jrl} reprezintă o curbă Lorentz de jumătate de lățime Γ ; E' este o curbă de dispersie de jumătate de lățime Γ' centrată în punctul $\omega_0 + \omega_{Dv}$; E' este energia de sine a pământului

140

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

stare în prezența radiației de excitație. Pentru un atom în starea fundamentală în prezența unui foton de energie KY care nu coincide cu energia de rezonanță $K_0 + K_{Dv}$, poate avea loc o tranziție virtuală care aduce în starea fundamentală o fracțiune din energia nivelului excitat, deplasându-se astfel nivelul de la sol.

Din (4.69) obținem

$$b^* = -\dot{I} - i - \Delta E' \sum e_i (\mu'_{-} | \Lambda')$$

$\sqrt{2TPJ}$

Notând prin $p_{ij} = b^*$, un element al matricei de densitate care reprezintă

atom în starea fundamentală, obținem

$$p_{ij} = \frac{1}{2TPJ} \left(-\dot{I} - i - \Delta E' \sum V p_L - \right)$$

$$dt \quad 12TPJ \quad v \cdot "$$

$$- I - i - \Delta E' \sum V p_L - \quad .(4.74)$$

$$l \quad 2Tp \quad) \quad v \cdot "$$

La derivarea ecuației (4.74) s-a presupus că $t \rightarrow t_0^+$ Γ^{-1} (rata de modificare a $b^*(t)$ este lentă în comparație cu Γ), $T_p \gg \Delta^{-1}$, $t \rightarrow T_p$ și Γ

T_f (absorbția și emisia indusă sunt slabe în comparație cu emisia spontană).

Ecuația (4.74), care este valabilă pentru fiecare atom, este valabilă și pentru matricea de densitate reprezentând un ansamblu de N atomi. Permite descrierea evoluției populațiilor de nivel $\rho_{\mu\mu}$ și coerența dintre ele sub excitație luminoasă.

b) Evoluția stării excitate. Aceasta este descrisă de $b_{m\mu} = \kappa_{\mu}$. Integrarea (4.68') obținem

$$b_{m\mu} = (\kappa_{\mu} + i\Delta E') (1 - p) \rightarrow$$

$$b_{m\mu} = \kappa_{\mu} - i\Delta E' (1 - p) \rightarrow \quad (4,75)$$

$$1 \quad I \wedge$$

Pentru variația matricei de densitate $\rho_{mm'}$, găsim

$$d \rho_{mm'} = \frac{1}{i} \sum_j \left[\langle m | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | m' \rangle - \langle m | \hat{H} | m' \rangle \langle m' | \hat{H} | j \rangle \right] \frac{1}{\omega_j - \omega} \quad (4.75)$$

$$- \rho_{mm'} = - \sum_j \frac{1}{i} \left[\langle m | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | m' \rangle - \langle m | \hat{H} | m' \rangle \langle m' | \hat{H} | j \rangle \right] \frac{1}{\omega_j - \omega}$$

$$0 = \rho_{mm'}$$

$$\langle H \rangle = \langle H \rangle_{mm} = \langle H \rangle_{mm'} = \langle H \rangle_{m'm} = \langle H \rangle_{m''m''} \quad (4.76)$$

unde primul termen din partea dreaptă a acestei ecuații reprezintă emisia spontană, iar al doilea termen reprezintă pomparea optică.

4.2.2. Reemisia radiațiilor

Prin integrarea (4.68) obținem

$$\langle H \rangle_{mm'} = \frac{1}{i} \sum_j \left[\langle m | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | m' \rangle - \langle m | \hat{H} | m' \rangle \langle m' | \hat{H} | j \rangle \right] \frac{1}{\omega_j - \omega} \quad (4.77)$$

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

143

În consecință, după reemisia radiației, matricea de densitate, exprimată în funcție de starea excitată, este dată de

$$\langle H \rangle_{mm'} = \frac{1}{i} \sum_j \left[\langle m | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | m' \rangle - \langle m | \hat{H} | m' \rangle \langle m' | \hat{H} | j \rangle \right] \frac{1}{\omega_j - \omega} \quad (4.78)$$

$$t^*_{mm'} = \rho_{mm'}$$

$$\rho_{mm'} = \rho_{m'm}$$

$$\langle H \rangle_{mm'} = \frac{1}{i} \sum_j \left[\langle m | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | m' \rangle - \langle m | \hat{H} | m' \rangle \langle m' | \hat{H} | j \rangle \right] \frac{1}{\omega_j - \omega} \quad (4.78)$$

ceea ce demonstrează că nu este de așteptat nicio coerență în starea fundamentală după reemisia radiației decât dacă aceasta există în starea excitată înainte de emisie.

După reemisie, matricea densității exprimată în funcție de starea fundamentală respectă ecuația:

$$d \rho_{mm'} = \frac{1}{i} \sum_j \left[\langle m | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | m' \rangle - \langle m | \hat{H} | m' \rangle \langle m' | \hat{H} | j \rangle \right] \frac{1}{\omega_j - \omega}$$

$$- \rho_{mm'} = - \sum_j \frac{1}{i} \left[\langle m | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | m' \rangle - \langle m | \hat{H} | m' \rangle \langle m' | \hat{H} | j \rangle \right] \frac{1}{\omega_j - \omega}$$

$$0 = \rho_{mm'}$$

$$\rho_{mm'} = \rho_{m'm}$$

$$\langle H \rangle_{mm'} = \frac{1}{i} \sum_j \left[\langle m | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | m' \rangle - \langle m | \hat{H} | m' \rangle \langle m' | \hat{H} | j \rangle \right] \frac{1}{\omega_j - \omega} \quad (4.79)$$

$$(4.79)$$

Unde

$$B_{\mu''\mu'} = \langle m | I_{\beta\lambda}, D | \mu'' \rangle \langle \mu'' | I_{\beta\lambda}, D | m' \rangle C_{\mu} (F, nr, \text{este} - mm')$$

$$m - \tau \eta' = \mu - \mu'$$

$$- \mu, \mu) C_{\mu} (F, \text{dacă}'; m' - \mu', \mu').$$

(4,80)

4.2.2.3. Evoluția generală a stării fundamentale. Pompare optică

Adăugând efectele reemisiei radiațiilor la efectele excitației optice, se constată că matricea de densitate în starea fundamentală respectă ecuația

$$- \rho_{\mu\mu'} = -f - + i \Delta E' \dot{I} N P_{\mu\sim\mu}$$

$$V \quad 2Tp) \mu."$$

$$- I \text{ -----} i \Delta \Gamma i V A_{\mu,,\mu.'} \rho_{\mu'\mu} - \omega/$$

$$\backslash 27p \quad J \mu''$$

$$T' \quad n^{**'}$$

$$+ ' \quad V (4,81)$$

$$Tp \mu^{\wedge''} \quad \tau + i [(\mu - \mu') \omega\beta - (\mu'' - \mu''') \omega/]$$

Ecuația (4.81) este de obicei rezolvată în aproximarea seculară. Astfel, ecuațiile care dau populațiile $\rho_{\mu\mu}$ ale nivelurilor μ sunt

$$\text{---} 4\ddot{u}i \text{ pm+JV} \ll -\P \gg - \gg \dots (4,82)$$

$$di \quad TpTp \mu.'$$

Hai să stabilim

$$Rw^{\cdot}, 1 \quad -> ->$$

$$= - 2I \langle m | I_D | \mu' \rangle | 2 | C_{\mu} (F, m; m - \mu, \mu) | 2, (4,83)$$

142

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE Ț A AUDIO-FRECVENȚĂ

unde-- $I \langle \mu' | I_{eR} D | m \rangle | 2$ denotă probabilitatea pe unitatea de timp a tp

trecerea de la nivelul μ' la nivelul m printr-o absorbție de fotoni și $| C_{\mu} (F, m', m - \mu, \mu) | 2$ denotă probabilitatea relativă a trecerii de la un nivel dat m la unul dintre nivelurile μ prin emisie spontană.

Astfel, $P^{\mu\mu'}$ denotă probabilitatea pe unitatea de timp a unei tranziții prin rezonanță optică de la nivelul μ' la nivelul μ .

De cand

$$2 \quad I \quad C'ir \quad m' \quad m - H \cdot \gg \quad Ix) \quad !2 = 1 \gg (4.84)$$

μ

putem scrie

$$= -2I \langle \hat{I} \rangle \cdot P |\mu\rangle |3| \Gamma 1 \hat{I} (\Gamma, m; m - \mu', \mu') |2 = P^{\mu\mu'}. \quad (4,85)$$

$$T_p \quad m \mu' \quad U'$$

În acest fel (4.82) devine

$$- - [\sigma + (ZP'' \gg \mu') \quad (4-86')$$

$$dt \quad \backslash \mu' \quad J \quad \backslash \mu')$$

Din (4.86) rezultă principiul pompării optice: variația pe unitatea de timp a populației $\rho_{\mu\mu'}$ al nivelului μ este egal cu intrarea de la alte niveluri μ' minus ieșirea către alte niveluri μ' . În general, $P_{\mu \rightarrow \mu'} = f = P_{\mu' \rightarrow \mu}$ astfel încât să se obțină diferențe vizibile de populație între niveluri ca urmare a absorbției și reemisiiei fotonilor. Matricea celor $2l + 1$ marimi $P_{\mu \rightarrow \mu'}$ nu este altceva decât matricea pomparii optice [40] „

Evoluția coerentelor este data de ecuații

$$d \quad \hat{I} \quad 1 \quad . \quad \cdot \quad \hat{I}$$

$$- \quad P_{\mu\mu'} \quad \text{-----} \quad I \quad - \quad \Gamma \quad 1 \quad E_{\mu\mu'} \quad P_{\mu\mu'}$$

$$dt \quad VJ \quad 2\mu\mu'J$$

$$t, W \cdot ' \quad -p$$

$$+ \quad v \quad \text{-----} \quad 1 \quad \text{-----} \quad (4,87)$$

$$\gg \mu'. \quad \zeta \text{-in, } \mu' \quad \Gamma + 1 \quad (\mu - \mu') \quad (\omega, - \omega/)$$

$$\mu'' - \mu'$$

Vedem că un element dat $\rho_{\mu\mu'}$, al matricei de densitate este cuplat la aE celelalte elemente $\rho_{\mu''\mu''}$ în așa fel încât $\mu - \mu' = \mu'' - \mu'''$. Termenii noi denotă un transfer parțial de coerența perechii (μ'', μ''') prin starea excitată la pereche (μ, μ') .

Ecuațiile (4.81) sunt împărțite în clase distincte: un set complet de $2l + 1$ ecuații pentru $\mu - \mu' = 0$, un set de $2l$ de ecuații pentru $\mu - \mu' = 1$ și așa mai departe. În acest sens, ecuațiile de evoluție ale stării fundamentale sunt similare cu ecuațiile de relaxare Bloch-Ayant-Kubo-Tomita [42] care descriu evoluția unui ansamblu de momente cinetice

care interacționează la întâmplare cu rețeaua. Prin urmare, pomparea optică poate fi considerată în general ca un proces de relaxare.

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

143

4.2.2.4. Statul exciied

Matricea densității în stare excitată are forma:

$$\rho_{mm'}(t) = \sum_{\chi} P^{\chi} \langle 0 | \chi$$

$\mu\mu-$

$$\chi < m | I_{el}, \cdot DI \mu > < \mu' | I_{g*} \cdot b | I_{nf} >$$

$$\Gamma + i [(m - m') \omega, - (\mu - \mu') \omega/]$$

(4,88)

Această ecuație împreună cu (4.76) ne permite să calculăm intensitatea luminii fluorescente reemisă în direcții variate.

4.2.2.5. Evoluția generală a statelor terestre și emoționate în tabloul Schrödinger

După traducerea ambelor – $\rho\mu\mu-$ și – $\rho m m'$, în imaginea Schrödinger am dt

obține

$$- \rho m m' = \{A, \sigma\}_{m m'} - i \Delta E' [A, c]_{m m'} - i (\mu - \mu') \omega / \rho m m'$$

di 2 Tp

$$+ r \sum C_{IJ} (F' m > m \sim \Lambda \cdot \mu) C_{II} (F, - \mu', \mu') \text{ атт. (4,89)}$$

Nu

$$m - th' = m - m'$$

și

$$d \quad 1 \rightarrow - \rightarrow + \quad +$$

$$- \quad - \quad \sum < m | I_{DI} \mu > < \mu | I^{-D} | m' > -$$

$$d \quad T_p \rho m'$$

$$- r G T O W l' - i (m - m') \text{ об (4,90)}$$

unde $\{A, \sigma\}_{m m'}$ este anticomutatorul și $[A, \sigma]_{m m'}$ este comutatorul matricelor $A_{m l'}$ și $\sigma_{m m'}$.

Ecuatiile (4.89) și (4.90), care oferă ratele de evoluție ale lui $\sigma_{\mu\mu}$ și $a_{mm'}$, pot fi scrise ca suma a trei termeni

$$J = d(1) [d(2) + d(3)],$$

dt dt dt dt

fiecare indicând unul dintre următoarele trei efecte cumulative: excitația optică, emisia spontană și evoluția intrinsecă a atomilor în starea fundamentală sau în starea excitată.

144

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

4.2.2.6. Evoluția generală a statelor terestre și excitate sub efectul unui câmp magnetic de radiofrecvență

Problema este de a investiga evoluția stării fundamentale sub efectul simultan al excitației optice și al unui câmp de radiofrecvență dacă perpendicular pe câmpul static, care produce efectul Zeeman și care se rotește cu o frecvență circulară ω apropiată de ω_0 . Într-un experiment de rezonanță magnetică în starea fundamentală se scrie ecuația de evoluție a matricei de densitate în starea ground.

$$\frac{d}{dt} \sigma_{\mu\mu} = -\frac{1}{2T_1} \sigma_{\mu\mu} - i \Delta E'' [A, \sigma]_{\mu\mu},$$

$$dt = 2T_1$$

$$+ \Gamma \left[C_{\mu\mu} (F, m; m - \mu, \mu) C_{\mu\mu} (F, m'; m' - \mu', \mu') \sigma_{MM} - 2 \mu \mu' \right]$$

$$m - m' = \mu - \mu'$$

$$- i (\mu - \mu') \omega_0 - i \hbar H_{RF}, \sigma]_{\mu\mu},$$

Unde

$$\hbar \Delta E'' = [Z + e^{-\frac{1}{2}} + L e^{\frac{1}{2}}]$$

2

și

$$= e^{i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{U})} \sigma_{\mu\mu}$$

($\sigma_{\mu\mu}$ este matricea de densitate într-un cadru de referință care se rotește cu frecvența circulară ω)

În starea excitată nu se mai introduce coerența $\langle \sigma_{mm'} \rangle$ plecând de la starea fundamentală; sub un câmp de radiofrecvență H_{RF} ei ω_0 , $\omega \sim \omega_0$ ecuația evoluției acestei stări este

$$\frac{d}{dt} a_{mm'}$$

$$\langle \sigma_{mm'} \rangle = \Gamma G_{mm'} - i (m - m') \omega_0 Q_{mm'} - i [\hbar H_{RF}, \sigma]_{mm'} \quad (4.93)$$

Unde

$$G_{mm'} = \sum_i \langle m | I_\mu | i \rangle \langle i | I_{5\mu} | m' \rangle. \quad (4,94)$$

I_μ

4.2.2.1. Semnele detectiei optice

dW

Expresia lui $\rho_{\mu\mu'}$

dt

lumina de polarizare e absorbita de atomi pe unitatea de timp. De la numărul

ne permite să calculăm suma $\sum_i |e \cdot \mathbf{r}_i|^2$ de

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

145

de fotoni de polarizare e ; o absorbiți în intervalul de timp dt este egal cu numărul de atomi care părăsesc starea fundamentală în același interval de timp dt , avem

$$L_a(\lambda) = -\frac{d}{dt} \sum_i \rho_{ii} = \sum_{\mu \neq \mu'} \rho_{\mu\mu'} \omega_{\mu\mu'}. \quad (4,95)$$

$\rho_{\mu\mu'}$

Sub influența câmpurilor magnetice de radiofrecvență,

- „ $d(\rho_{\mu\mu'})$

$$L_a(e, \lambda) = \sum_{\mu \neq \mu'} \rho_{\mu\mu'} \omega_{\mu\mu'}$$

$\mu \quad dt$

$$= i \sum_{\mu \neq \mu'} \rho_{\mu\mu'} (\omega_{\mu\mu'} - \omega_{\mu\mu'}) = 0$$

$\sum_{\mu \neq \mu'} \rho_{\mu\mu'} \omega_{\mu\mu'}$

$$+ i \sum_{\mu \neq \mu'} \rho_{\mu\mu'} (\omega_{\mu\mu'} - \omega_{\mu\mu'}) = 0 \quad (4,96)$$

$V \cdot 2\pi$

Vedem că poate apărea o modulație pentru frecvențele $\omega = (2\pi)^{-1}$, r fiind un număr întreg. Când nu este prezent niciun câmp de radiofrecvență, lumina fluorescentă emisă pe unitate de timp într-o direcție dată și cu o anumită polarizare este:

$\sum_{\mu \neq \mu'} \rho_{\mu\mu'}$

$$L_r(\lambda) = \sum_{\mu \neq \mu'} \rho_{\mu\mu'} \omega_{\mu\mu'}$$

·" - m m'

(4,97)

care este, de fapt, numărul de atomi care revin la starea fundamentală pe unitatea de timp, fiecare dintre ei emitând fotoni de polarizare e\ în direcția (θ, φ):

* μ,», я

Când este prezent un câmp magnetic de radiofrecvență, cantitatea de lumină fluorescentă este dată de

-> 3■*.

Lf (en) -----Γ 2l el ' < μ | o.

8π limm'

> pmm < m I Cx D\ μ > ,

(4,98)

D im

în loc de (4.97), unde

?mm' = e_i [(w_''') ω_ (μ~μ') ω] 'jp μμ'

< ΛZZ I exo Z) I μ > < μ'I ō.o · 2? I m' > Γ + i [(m - m') ωβ- (μ - μ') ω]

(4,99)

Astfel, semnele de detecție optică - lumina de absorbție și lumina fluorescentă - pot fi pe deplin exprimate de elementele matricei de densitate în starea fundamentală, ceea ce oferă multe posibilități de detectare optică a rezonanței magnetice în starea fundamentală.

146

METODE OPTICĂ ȘI SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

4.2.2.8. Interpretarea fizică a rezultatelor obținute în teoria cuantică a pomparii optice

Rezultatele teoretice analizate anterior oferă o imagine riguroasă intuitivă a pomparii optice. Când atomul se află în starea fundamentală, excitația optică cu linia de rezonanță determină absorbția unui foton cu o anumită probabilitate pe unitatea de timp și trecerea atomului într-o stare excitată. Un astfel de fp

un proces poate fi descris ca un proces de relaxare care schimbă populațiile sub-nivelurilor Zeeman și distruge parțial coerența în cadrul unui ciclu de pompare optic. Efectul acestui proces asupra sistemului atomic este dat de ecuații

$H(i) = 1$

$$-\sigma_{\mu\mu'} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \mu'} \{A, \sigma\}_{\mu\mu'} = -i \Delta E [A, \sigma]_{\mu\mu'} \quad (4.100)$$

di $2 T_p$

și

$$d(1) = 1 + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \mu'} \sigma_{\mu\mu'}^2 \rightarrow$$

$$-- \sigma_{\mu\mu'} = - \sum_{\mu, \mu'} \langle r_n | I e^{iK \cdot D} | \mu \rangle \sigma_{\mu\mu'} \langle \mu' | e^{iK \cdot D} | m' \rangle. \quad (4.101; \text{di } T_p \sim$$

Efectul asupra câmpului de radiație este dat de

$$b_l(\omega) = \sigma_{ll}(\omega) \cdot \langle 4.102 \rangle$$

$T_p \mu\mu'$

Când atomul se află în starea excitată, există o anumită probabilitate pe unitatea de timp Γ ca acesta să revină la starea fundamentală prin emisie spontană. Efectul emisiilor spontane asupra sistemului atomic este dat de ecuații

$d(2)$

$$\sim \Gamma(4, 103)^*$$

di

și

$d(2)$

$$-\sigma_{\mu\mu'} = \Gamma \sum_{\mu, \mu'} C_{\mu\mu'}(F, m; m - \mu, \mu) C_{\mu\mu'}(F, m'; m' - \mu, \mu), \quad (4.104)$$

$m m'$

$$m - m' = \mu - \mu^*$$

Efectul asupra câmpului de radiație este dat de

$$- \frac{1}{3}$$

$$L_f(\theta) = - \sum_{\mu, \mu'} A_{\mu\mu'} \sigma_{\mu\mu'} \quad (4.105)$$

Între cele două procese de interacțiune cu câmpul de radiații optice, atomul este supus propriei sale evoluții, care în starea fundamentală este descrisă de

$d(3)$

$$-- \sigma_{\mu\mu'} = -i (\mu - \mu') \omega / \sigma_{\mu\mu'}, \text{ di}$$

$$(4.106)$$

147

iar în starea de excitat de

d_{33}

$\hat{m} = -i(m - m') \text{ u } \sigma.$

(4,107)

Astfel, evoluția în timp a unui atom dat poate fi schițată ca în Fig. 87.

Stare emoționată

Fig. 87. – Evoluția atomilor n

în timpul pompării optice. Fundamental

'D

stat

Ecuatiile (4.100) și (4.105) dau evoluția sistemului de-a lungul liniilor verticale AB, EF, ... și CD, GH, ... iar ecuațiile (4.106), (4.107) dau evoluția sistemului de-a lungul liniei orizontale, OA, BC, DE, FG, ... Condițiile de validitate ale teoriei $\Delta \omega \beta$, $\omega \chi$, $T \uparrow 1$, Γ arată că fenomenele tranzitorii implicate în absorbție sunt de durată mult mai scurtă decât toate celelalte caracteristici. perioadele problemei: duratele care urmează din perioadele Larmor ($\omega \sim \omega''1$), durata medie de viață a stării excitate (Γ^{-1}) și durata medie de viață a stării fundamentale (T_p). Același lucru este valabil și pentru fenomenele tranzitorii implicate în procesul de emisie spontană, care durează și mai puțin timp, $K \sim F$

a) Procesul de absorbție. Efectul procesului de absorbție asupra stării fundamentale este dat de (4.100), arătând cum se golește această stare. Din definiția (4.72) rezultă că $A^{\cdot} = A^{\cdot}$. În consecință, valorile proprii P_a ale lui A sunt reale, iar vectorii proprii sunt ortogonali:

(4,108)

Scrierea (4.100) în $|\alpha\rangle$ reprezentare, găsim

$dC(x_i$

(4,109)

pentru elementele diagonale și

$\partial \sigma \alpha \alpha -$

dr

$$P_a + P_{a'} + \hbar \Delta f' (P_a - P_{a'}) = 1$$

$$2T_p$$

$$(4.110)$$

$$B \ C$$

$$FG$$

pentru elementele nediagonale. Din (4.109), (4.110) rezultă clar că ca
a

p

rezultatul procesului de absorbție în starea $|a\rangle$ capătă o lățime --
și este deplasată

prin cantitatea $P_x \Delta E'$.

148

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Figurile 88 și 89 arată că -- trasat împotriva $K_i - K_o$ arată ca un
absorbant- $T_p \sim$

curba de dispersie (Fig. 88a), în timp ce $\Delta f'$ trasat în raport cu $K_i - K_o$ arată ca o curbă de dispersie (Fig. 89).

F,g. 88. -- Deplasarea lui $\langle 1/C \rangle$ în funcție de K.

Fig. 89. -- Dependența lui T_{pl} și $\Delta E'$ de -- K_o .

Această diferență de comportament între -- și $\Delta E'$ oferă o descriere a fenomenelor fizice care implică aceste mărimi în termeni de două tipuri de tranziții. Când în fasciculul de lumină există fotoni de energie egalând, în limitele lui Γ , energia tranziției atomice, acești fotoni pot fi absorbiți efectiv de atom. Tranzițiile corespunzătoare se supun legii conservării energiei și sunt denumite tranziții reale. Forțând efectiv atomul din starea sa fundamentală, aceste tranziții dau acestei stări o durată medie de viață finită.

Dacă energia fotonului din fasciculul luminos nu este egală; K_o , energia totală nu respectă legea conservării și nicio tranziție reală nu este posibilă. Dar atomul poate în același timp să absoarbă virtual fotonul ^aceasta luând un timp foarte scurt $i \ll \hbar / \Delta E'$, ca urmare a celei de-a patra relații de incertitudine. Efectul

\ $K_y K_Q \ J_j$

a unei astfel de tranziții virtuale este, ca să spunem așa, să aducă un mic număr al funcției de undă a stării excitate în funcția de undă a stării fundamentale și astfel să modifice ușor energia stării fundamentale.

Efectul ambelor tranziții – reale și virtuale – asupra sistemului atomic este subliniat de experimentele de pompare optică. Efectul acestor tranziții asupra fasciculului de lumină este cunoscut de mult timp: în cazul unei tranziții reale, un foton dispare din fasciculul luminos (fenomenul de absorbție), în timp ce pentru o tranziție virtuală o întrerupere foarte scurtă în propagarea fotonului. apare, viteza fotonului fiind ușor modificată (aceasta este dispersia anormală)

De menționat că există efecte radiative similare în procesul de emisie spontană. Când un atom excitat trece printr-o tranziție reală la un nivel inferior, este emis un foton și acest proces determină durata medie de viață a atomului în starea excitată (lățimea naturală a nivelului excitat). Dar, pornind de la același nivel excitat, atomul poate, de asemenea, virtual să emită și să reabsorbă fotoni (acest proces determină auto-energia nivelului, adică a deplasării Lamb). Rețineți că emisia spontană este un proces izotrop (toate subnivelurile unei stări excitate prezintă aceeași lățime naturală și aceeași energie proprie), în timp ce în

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

149

proces de absorbție un fascicul de lumină de direcție dată și polarizarea introduce direcții preferențiale și astfel lărgeste și schimbă subnivelurile stării fundamentale într-un anumit grad (valorile proprii P_a ale lui A nu sunt, în general, egale între ele).

În absența câmpului magnetic, fasciculul de lumină excitant înlătură degenerarea stării fundamentale, iar subnivelurile de energie sunt stările proprii $|a\rangle$ din A . Într-un câmp magnetic puternic, când energia Zeeman ω este mult mai mare decât $\Delta E'$, subnivelurile de energie sunt Stările $|\mu\rangle$. Fasciculul luminos induce T_p

A' o ușoară perturbare, sub-nivelurile $|\mu\rangle$ fiind astfel dat o jumătate de lățime — și

T_p o schimbare $A_{\mu\mu} \Delta E'$. Pentru intensități intermediare ale câmpului se trece continuu din Statele $|a\rangle$ statelor $|\mu\rangle$.

Efectul procesului de absorbție asupra stării excitate este dat de (4.101), arătând modul în care starea excitată este populată pornind de la starea fundamentală. Se vede că, dacă polarizarea $\beta \chi_0$ a fasciculului incident este coerentă (suprapunerea liniară a $\sigma+$, $\sigma-$ și π), coerența $\rho_{\mu\mu'}$ apare în starea excitată, chiar dacă nu există în starea fundamentală ($\rho_{\mu\mu} = 0$ pentru $\mu \neq \mu'$). Aceasta înseamnă că momentul cinetic transversal care apare în starea excitată este cel al fotonului absorbit (momentul cinetic al stării excitate rezultă din momentul cinetic al stării fundamentale și cel al fotonul absorbit).

Ecuția (4.102), care dă semnalul de absorbție $L_a(\omega)$, arată că atunci când polarizarea ω_0 este incoerentă ($\sigma+$, $\sigma-$ sau π) matricea $A_{\mu\mu}$ este diagonală (vezi (4.72)) și depinde numai de populații $\rho_{\mu\mu}$ a stării fundamentale; când polarizarea este coerentă, $L_a(\omega)$ depinde de $\rho_{\mu\mu}$ precum și de coerențele $\rho_{\mu\mu'}$. Astfel, metodele transversale indică

modularea lui L_a (ω_0) cu frecvențe unghiulare $(\mu - \mu')$ ω , când, datorită rezonanței magnetice în starea fundamentală, $\sigma_{\mu\mu'}$ se comportă ca $e^{-i(\mu - \mu')\omega t}$ (ω fiind frecvența unghiulară a câmpului de radiofrecvență).

b) Procesul de emisie spontană. Ecuația (4.103) arată cum starea excitată este golvită de procesul de emisie spontană. Ecuația (4.103) își datorează structura mai simplă în comparație cu ecuația (4.100) izotropiei emisiei spontane.

Ecuația (4.104) arată cum starea fundamentală este populată cu atomi care provin de la nivelul excitat prin emisie spontană. Izotropia emisiei spontane impune restricția $m - m' = -\mu'$ acestei ecuații. Prin urmare, coerentele $\sigma_{\mu\mu'}$ pot apărea în starea fundamentală numai dacă au fost deja prezente în starea excitată, deoarece emisia spontană nu poate schimba drastic direcția unghiulară preferențială a sistemului atomic atunci când îl forțează să treacă din starea excitată în starea fundamentală.

Mărimea L_p ($\beta\lambda$) dată de ecuația (4.105) este destul de asemănătoare cu L_a (ω_0), deoarece se referă la procese de emisie spontană într-un anumit (Erecție, cu o polarizare determinată. Deoarece polarizarea este coerentă, L_p (ω) este sensibil

160

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

la coerentele $\sigma_{mm'}$ și astfel este modulată de frecvențele $(m - m')$ ω , cu condiția ca în starea excitată să existe un proces de rezonanță magnetică (bătăi ușoare).

c) Evoluția generală a stării excitate. Evoluția generală a stării excitate este dată de ecuația (4.107), cu (4.99) ca soluție. Din aceste expresii și din cea a lui L_f (ω) se pot trage următoarele concluzii. Chiar și atunci când nu există coerență în starea fundamentală $\sigma_{\mu\mu'} = 0$ ($\mu = f, \mu' = f$), excitația optică poate încă induce coerențe în starea excitată. Ecuația (4.105) pentru L_f (ω) explică caracteristicile luminii fluorescente în toate cazurile relevante. L_f (ω) este sensibil

■4

la coerentele $\sigma_{mm'}$ ($m = f, m' = f$) numai dacă er este o polarizare coerentă (populațiile $\sigma_{mm'}$ fiind independente de câmp). Dacă există coerențe în starea fundamentală $\rightarrow \sigma_{\mu\mu'} = f = 0$, vor exista și coerențe în starea excitată $\sigma_{mm'}$ $f = 0$, chiar dacă ω , este o polarizare σ_+ , σ_- sau π pură. Dacă există coerențe $\sigma_{\mu\mu'}$ în starea fundamentală, atunci, conform (4.93), $\langle \sigma_{mm'}(t) \rangle$ prezintă modulații $(\mu - \mu')$ ω / caracteristice stării fundamentale pe lumina fluorescentă (acestea sunt diferite de bătăile luminii Series). la frecvențe $(m - m')$ ω , caracteristice stărilor excitate). În plus, lumina absorbită $\sigma_{\mu\mu'}(\omega)$ implică componente modulate la frecvența $(\mu - \mu')$ ω / provenind tot din $\sigma_{\mu\mu'}$.

Presupunând $\sigma_{\mu\mu'} = f = 0$ pentru $\mu \neq \mu'$ găsim o relație între $\sigma_{mm'}$ și $\sigma_{\mu\mu'}$ din (4.92), iar populațiile $\langle \sigma_{mm'} \rangle$ sunt modulate la frecvențe $(\mu - \mu')$ ω /; sunt destul de mari chiar dacă ω / Γ . To relevă aceste modulații în mărimile longitudinale în care este utilizată detecția incoerentă (pură

π), σ - sau π). Într-un astfel de caz $L_p(\text{ef})$ este sensibil la populații Deoarece $\sigma\mu\mu' \neq 0$ pentru $\mu = \mu'$ și $m = f m'$, atunci amm' și $\sigma\mu\mu'$ sunt cuplate, chiar dacă ex , este incoerent (tr pur \cdot , σ sau π). În acest caz $L_f (<?x)$ este modulat de frecvențele $(\mu - \mu')$ $\omega/$ care pot fi afișate „F

printr-o detecție sensibilă la coerențe amm' (ex este coerent). Dacă coerențele $<\text{smm}'$ nu mai sunt introduse în starea excitată pornind de la starea fundamentală ci sunt introduse de un câmp de radiofrecvență $H_{\text{re}}^{\wedge'}$ ($\omega \sim \omega_0$), atunci se obțin bătăi ușoare, detectabile pe L_f (ex) la frecvențele $(m - m')$ ω , $\omega \sim \omega_0$ [254].

d) Evoluția generală a stării fundamentale. Din ecuația evoluției

-- $\text{cmm}, = _ \{ \Lambda \sigma \} \text{mm}' - \text{ИДЕ}' [\text{Л}, \text{c}] \text{mm} - \text{Q} / 2x \cdot p$

$< "I^{\wedge} \text{l} 0 \text{Z} > | m" \rangle (m" \text{Ibl}, 0 | z i') y i i i (C, A n ; " 7 - m, m) H l i (7 ?, n' ; n l - m', m')$

mm'

$t - m' = m - m'$

$\Gamma + i [(m - m') \omega_b - (m'' - m'') \omega /]$

X

urmează:

$X 0 \text{u} " i \text{n} " ' i (\mu \mu) \text{coy } \sigma \mu \mu ',$

(4.111)

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

151

– o circulație a coerenței (și a amortizării) de-a lungul ciclului de pompare optică, lanțul de transmisie $\sigma^{\wedge} - \mu, \rightarrow \text{vmrn I} - *$ respectând condițiile $\mu'' - \mu''' = m - m' = \mu - \mu'$, când condiția $\omega / T_p 1$ este îndeplinită și aproximarea seculară este valabilă;

– principiul pomparii optice, variația populațiilor fiind dată de – $\sigma \mu \text{I} \Lambda$;

dr

– lățimea originii optice a liniilor de rezonanță magnetică în starea fundamentală, dată de

1

$T \acute{\text{i}} \mu, \mu, '$

_1 fil

Televizor 2 L

ω_1 , $A\mu/\mu'$

2»

și o deplasare ușoară a frecvenței de rezonanță datorită tranzițiilor virtuale, dată de

$C|X_i f' - AF (\mu^* - \mu)$

– necesitatea de a utiliza o intensitate luminoasă de pompă modulată la $\omega/2$ la plecarea de la o stare inițială a unei coerente date, pentru a obține o pompă optică în starea fundamentală pentru toate ex, (pompă optică transversală cu lumină modulată).

4.2.2.9. Concluzii

Teoria cuantică a pomparii optice dată de Barrat și Tannoudji [253] prezice rezonanțe care pot fi clasificate după cum urmează. Pentru starea fundamentală a sistemului atomic, excitația printr-o linie de rezonanță optică poate fi descrisă matematic și fizic ca un proces de relaxare care modifică distribuția populațiilor $\sigma_{\mu\mu'}$ și distruge coerentele $\sigma_{\mu\mu'}$ ($\mu \neq \mu'$). În timpul unui ciclu de pompă optică, coerentele nu sunt complet distruse; cu cât distanța Zeeman a liniilor optice este mai mică în comparație cu lățimea naturală a nivelului atomic excitat, cu atât fracțiile de coerență sunt mai bine păstrate.

Semnele de detecție optică $L_a(ex)$ și $L_p(ex)$ pot fi exprimate complet ca funcții ale elementelor $\sigma_{\mu\mu'}$ ale matricei de densitate în starea fundamentală. Excitația optică provoacă schimbări de frecvență ale liniilor de rezonanță magnetică; mecanismul acestor deplasări indică două procese fizice complet diferite: existența auto-energiei a sub-nivelurilor Zeeman sub radiația excitantă, care diferă de la sub-nivel la sub-nivel, și conservarea coerentei în timpul pomparii optice. ciclu, care induce o fracțiune din efectul Zeeman al stării excitate în efectul Zeeman al stării fundamentale. Tot prin excitație optică se stabilește o durată medie de viață $\tau = 1/\Gamma_{\mu\mu'}$ a subnivelurilor μ , în funcție de μ până la $\Gamma_{\mu\mu'}$,

(adică prin starea de polarizare a luminii) și este invers proporțional cu intensitatea luminii excitante la frecvența de absorbție deplasată Doppler $A \propto 1 - K_0 - v$.

152

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Lehmann [172] a dezvoltat teoria pomparii optice pentru un caz în care constanta a structurii hiperfină a stării excitate este de același ordin de mărime ca lățimea naturală Γ a acestui nivel pentru toate valorile câmpului magnetic. N-am prezis multe particularități ale pompei optice. ciclu, urmare a supraviețuirii coerentelor hiperfine în starea excitată și a decuplării lui I și J (în starea excitată) din cauza câmpului magnetic.

Cele mai importante caracteristici sunt:

- diferența de eficiență în ciclurile de pompare optică în σ^+ față de σ^- , care oferă o modalitate de obținere a orientării nucleare prin pompare optică cu lumină naturală;
- o deplasare luminoasă a frecvenței de rezonanță magnetică în starea fundamentală, originară în tranzițiile reale și care prezintă caracteristici foarte particulare în comparație cu deplasările luminii observate anterior [40];
- o schimbare de fază în modularea luminii fluorescente care își schimbă semnul la trecerea, în absența câmpului, de la pomparea optică în σ^+ la pomparea optică în σ^- și, în plus, permite determinarea parametrului $\alpha\Gamma_1$.

Lucrările lui Lehmann au oferit o perspectivă mai profundă asupra mecanismului orientării nucleare prin pompare optică. Astfel, o tranziție electrică dipol nu poate acționa direct asupra orientării spinului nuclear I. Tranziția electrică a dipolului direcționează spinul atomic J care își transmite orientarea către spinul nuclear I prin interacțiunea hiperfină IJ astfel: ca Γ acest transfer de orientare nu poate avea loc și eficiența pompării optice este slabă; același lucru este valabil și în cazul unui câmp puternic, când, datorită decuplării dintre I și J, starea excitată este guvernată.

-> -> ->→→→.

de Hamiltonianul Zeeman $H = a IJ - H(g_I J + g_J I)$, care nu amestecă State ale aceluiași m. De fapt, tranziția dipolului electric acționează asupra lui L și transferul orientării către J este efectuat de interacțiunea structurii fine A LS.

4.3. Teoria încrucișării și anti-încrucișarea

de niveluri atomice

O schiță a teoriei încrucișării nivelurilor atomice a fost oferită de Franken [202] Rose și Carovillano [217] au dezvoltat teoria, aplicând-o la cazul special de structură fină și lumină nepolarizată. O descriere consistentă a efectului trecerii la nivel atomic este dată în [220], [255], [256]. Intensitățile câmpului magnetic la care nivelele se intersectează depind de constantele structurii fine și hiperfine și de factorul Landé al stării excitate.

Pentru un anumit sistem atomic într-un câmp magnetic extern (Fig. 90) la o anumită valoare a câmpului apare Încrucișarea nivelurilor atomice împreună cu modificări ale radiației optice detectate. Modificarea rezonanță a fluorescenței optice apare numai pentru acele încrucișări ale nivelurilor atomice $|F, m\rangle$ și $|F', m'\rangle$ pentru care $0 < m - m' < 2$. Direcțiile și polarizările celor excitați și detectați

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

grinzile rezultă din această stare. În acest caz, Rose și Carovillano [217] au găsit următoarea expresie pentru intensitatea fluorescenței rezonanței optice

$$\text{dacă } (1) = 2? \Sigma' \langle w'l H' + \rangle I b \rangle \langle w'l H r + \rangle I b' \rangle * \langle b I H \sim' I \langle b' \setminus I m \rangle *$$

$$rnm' bb' \quad r \Gamma \& Y \text{-----} I E_b' b$$

(4.112) unde este operatorul de creare a unui foton de frecvență, direcție și polarizare date, H este operatorul de anihilare a fotonului incident al

frecvența, direcția și polarizarea dată și

$$\Gamma \& ' \delta = 1(\Gamma_6 + \Gamma_b') \quad (4,113)$$

și

$$E_b'b - E_b'm' - E_{bm} \quad (4.114)$$

Fig. 90. – Încrucișarea a două subniveluri atomice ale unui nivel excitat.

dați diferența de energie între subnivelurile $I b' m' >$ și $| b m >$, o diferență care depinde de intensitatea câmpului magnetic H.

Ecuatiile (4.112) și (4.114) arată clar că intensitatea radiației fluorescenței optice într-o direcție dată este de obicei o funcție de intensitatea câmpului magnetic. Această dependență funcțională are un maxim (sau un minim) atunci când $E_b'b -$ (sau când $E_b'b \rightarrow 0$), adică atunci când nivelurile considerate

se apropie atât de mult încât se încrucișează (pe scara de energie se apropie de o distanță $\Gamma_y b$). Dependența semnalului de fluorescență de intensitatea câmpului magnetic are profilul unei linii de cvasi-rezonanță. În cazurile limită semnalul arată fie ca o linie Lorentzian, fie ca o linie de dispersie. Din expresia matricei operatorului de creație [256], vedem că apariția și amplitudinea efectului de trecere a nivelului atomic depinde de următorii factori: polarizarea fasciculului incident și a fluorescenței; și dispunerea geometrică (anizotropia spațială) a fasciculului incident și a câmpului magnetic. De fapt, încă din 1933, Breit [212] a arătat că dacă polarizările și direcțiile luminii incidente și fluorescente sunt stabilite în așa fel încât niciuna dintre tranzițiile $b'm' \rightarrow \alpha$ și $b m \rightarrow \alpha$ nu poate fi distinsă în emisie, atunci se are o interferență a celor două sub-niveluri $| b m >$ și $| b'm' >$ care modifică distribuția unghiulară a luminii fără a modifica emisia totală. O consecință a acestui ultim fapt este că absorbția rămâne neschimbată. Astfel, doar lumina reemisă poate fi utilizată pentru a detecta trecerea la nivel atomică. Franken [202] a folosit lucrarea lui Breit pentru a stabili teoria efectului încrucișării nivelurilor atomice. Rose și Caravillano au dat considerații teoretice mai detaliate, dezvoltând formalismul teoriei corelațiilor unghiulare și aplicând-o la studiul structurii fine.

Ca urmare a dezvoltării teoriei cuantice a pomparii optice [40], [253] și a efectelor de coerență, fenomenul de Încrucișare a nivelurilor atomice

154

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

ar putea fi considerat ca un caz particular într-o clasă mai mare de fenomene legate de coerența stării atomice indusă de un câmp de radiofrecvență sau de câmpul de radiații optice. Știm că fenomenele de coerență sunt descrise de elementele nediagonale ale matricei de densitate. Luând un element nediagonal al matricei de densitate, $p_{b-b}(t') = a_b(t') a_b(l \cdot)$, pentru nivelurile care se intersectează la un moment t' după excitare, amplitudinile funcțiilor proprii corespunzătoare stărilor proprii ale lui H_0 sunt exprimate prin

$$a_b = I a_b I \exp(iS) \exp[(iE_b - \Gamma) t']$$

și

$$a_{b'} = I \langle Y I \exp(iS_z) \exp[(iE_{b'} - \Gamma) t'],$$

și, astfel

$$p_{bb'} \sim \exp[i(\delta - \delta')] \exp\{[i(E_b - E_{b'}) - 2\Gamma] t'\} \quad (4.115)$$

Elementele matricei $p_{bb'}$ (pentru un atom) pot fi reprezentate grafic în planul complex vectorial, în care distribuția unghiulară pentru diferiți atomi este dată de fazele $(E_b - E_{b'}) t'$, presupunând că $\delta - \delta'$ este constantă pentru diferiți atomi excitați.

Lumina reemisă în momentul t de către atomii notați de matricea p_{b-b} provine de obicei de la atomii excitați mai devreme. Distribuția unghiulară a vectorilor $p_{bb'}$ în cazul unei distribuții aleatoare dă $\langle b'b \rangle = 0$. Deoarece starea excitată are o durată medie de viață $\tau = \Gamma^{-1}$, atomii care contribuie efectiv la emisie în momentul t sunt cei excitați în momentul $t - \tau$. Astfel, în (4.115) trebuie să punem $t' = t - \tau$ sau, mai exact, $t' = t - \tau_0$.

$E_b - E_{b'}$

Acum, în cazul $(E_b - E_{b'}) t' \ll 1$ sau $(E_b - E_{b'}) \ll \Gamma$ (Încrucișare

de niveluri atomice) vectorii $p_{b'b}$ sunt repartizați astfel încât să formeze aproximativ un vector în plan. Prin urmare $\langle b'b \rangle \neq 0$, adică Încrucișarea nivelurilor atomice determină o coerență a stărilor corespunzătoare. Descoubes [257] a dat un calcul detaliat al intensificărilor reemise în cazul încrucișării nivelurilor atomice ale He_4 și He_3 excitate de un bombardament electronic transversal.

Pentru a calcula H_{cr} (Fig. 90) trebuie să cunoaștem relația dintre energia E a sub-nivelurilor Zeeman ale structurii hiperfine și intensitatea câmpului magnetic extern tratat ca o perturbație. Deoarece Traversarea sub-nivelurilor Zeeman apare atunci când energia

interacțiunii magnetice este comparabilă cu energia interacțiunii hiperfine, trebuie să plasăm sistemul atomic într-un câmp magnetic intermediar. Hamiltonianul de perturbație este o sumă a hamiltonianului structurii hiperfină

$$H_{shf} = A (ZJ) + B$$

$$(ZJ)^2 - (ZJ) - J^2 J^2$$

$$\frac{2}{2Z(2Z-1)J(2J-1)}$$

$$2Z(2Z-1)J(2J-1)$$

și Hamiltonianul interacțiunii magnetice

$$H_{\pi} = g_J \mu_B J_z H + g_L \mu_B L_z H.$$

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

155

Deoarece componenta $t_n = m_i + m_j$ a momentului unghiular total F este o constantă în toate câmpurile, energia E a subnivelurilor Zeeman în funcție de intensitatea câmpului H poate fi obținută ca soluție a ecuației seculare. dedusă din matricea de perturbații H . Ecuația seculară poate fi scrisă separat, pentru fiecare m :

$E \dots$

, m , F_n

$$E_u = -FI$$

$$= 0,$$

$$(4.116)$$

$H_{mt} F_n, m, F_t \dots H_{mt} F \gg, m^3 F_n - E$ termenul $H_{\pi}/$ care intră numai în elementele diagonale și indică energia divizării hiperfine E_{shf} măsurată din centrul de greutate al liniei spectrale. Termenii corespunzători (mai precis lui J_z și $/r$) pot fi calculați după unele formule generale datorate lui Condon și Shortley [245] sau obținuți prin utilizarea metodei lui Racah și Wigner-Eckart [258].

Primul calcul al semnalului de detecție în cazul anti-încrucișării nivelurilor atomice a fost făcut de Eck, Foldy și Wiedner [219]. Lasilla [255] clarifică unele particularități în utilizarea formulei lui Breit [212] și arată în special când această formulă poate fi aplicată efectului de anti-încrucișare a nivelurilor atomice care apar în fluorescența prin rezonanță optică. To iluștrați calculul semnalului anti-încrucișare, luați cazul particular $J = 1, I = -$. Primul pas este găsirea structurii

nivelurile de energie. Un nivel al structurii Zeeman, fără structură hiperfină, este prezentat în Fig. 91. Fiind de tipul AJ , cuplarea hiperfină poate fi scrisă A

ca $A_{IJZ} \sim (I + J + Z - J_+)$ unde termenul $g_1 \mu_0 H_0$ a fost neglijat

în comparație cu efectul Zeeman. Termenul A_{IJZ} are elemente doar pe diagonala principală a matricei, valoarea acestora fiind A_{mJ} . Astfel, apare o dublare a nivelurilor energetice (Fig. 92). Vedem că două perechi de niveluri există atunci când cele două niveluri

Fig. 91. – Încrucișarea sub-nivelurilor magnetice pentru un nivel

cu $J = 1$, $I = \dots$

2

nivelurile reprezentate în fig. 91 când se ia în considerare cuplarea hiperfină A_H

15C

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENȚĂ

din fiecare cuplu ia aceeași valoare $m_J - m_J + m_J$. Între două astfel de niveluri non-A

elementele matricei diagonale $-(J_+ J_- + J_- J_+)$ vor exista. Luând în considerare cele două încrucișări din Fig. 92, noua structură a nivelurilor de energie poate fi reprezentată ca în Fig. 93. În acest fel, structura clasică a celor două subnivele hiperfine $13 \frac{1}{2}^* \frac{1}{2}^*$

$F = \dots$ și $F = \dots$ se regăsesc, ținând cont de cuplarea de $7/2$ J (pentru 2

$770 = 0$ există o degenerescență cvadrupol, care nu are echivalent în cazul general al antiîncrucișării, când J nu mai este un număr cuantic bun. Pentru a calcula semnalul anti-încrucișare al nivelurilor atomice, luați în considerare starea fundamentală $J = 0$ și iluminarea σ^+ (Fig. 94).

Fig. 93. – Nouă structură a subnivelurilor magnetice reprezentate în Fig. 91, când sunt luate în considerare cele două încrucișări prezentate în Fig. 92.

Fig. 94. – Calculul semnalului anti-încrucișare al nivelurilor atomice. Cazul în care starea fundamentală este o stare $J = 0$ și iluminarea se face cu lumină σ^+ .

a unui foton este scurt în comparație cu

Presupunem că timpul de absorbție

timpul de cuplare în starea excitată (lățimea liniei de excitare este mare în comparație cu structura hiperfină). Statele $m_J, m_J \geq +1$ sau -1

! 2

2

cuplată la starea 0, + - > și, rezolvând ecuația Schrodinger dependentă de timp, găsim funcția de undă $\Psi(t)$ în momentul t pentru un atom excitat în starea

1

2

vor fi populate ca urmare a absorbției. Starea $1 + 1, \dots \rightarrow$ este

2

1

2

in acelasi moment:

1

2

(4.17)

$T(\omega) = f_{l+1, \dots} L$

2

unde $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Probabilitatea de tranziție atomică din starea $1 + 1,$

$y > 11 \cdot e$ starea $1 + 0, -j \rightarrow$ este dată de o expresie similară tranziției

2 2

TEORIA METODELOR OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

157

probabilitatea unui spin $H \rightarrow$ între două sub-niveluri magnetice $\dots \rightarrow$ și $4 \dots \rightarrow j$

2 $I(22)$

supus unui câmp de radiofrecvență într-un experiment de rezonanță magnetică [259], the

$H \rightarrow$ spin fiind plasat într-un câmp H_0 astfel încât diferența de energie între

1

2

nivelurile $4 \dots \rightarrow$ și

2

este ω_0 :

$$I \propto |2 = -12 M_2 \sin^2 \theta_{l_2} 2JZ |2 + \Delta^2 f)$$

$$|2K|^2 + \Delta^2 \quad (20)$$

(4.118)

Analogia cu rezonanța magnetică este perfectă $I \propto \gamma I^2$ și $\Delta \rightarrow \omega - \omega_0$; cuplarea hiperfină funcționează asupra spinului nuclear ca un câmp rotativ de radiofrecvență de frecvență zero, iar anti-încrucișarea apare ca un fenomen de dublă rezonanță [35], [60], [190].

Pentru a calcula, de exemplu, intensitatea 3π a luminii reemise procedăm ca într-un experiment de rezonanță dublă [60] :

$$j' i I 2KI^2 11 \frac{I}{I^2 + \Delta^2} I$$

$$3\pi c - \Gamma \backslash \quad \sin^2 \theta / I 2VI^2 + \Delta^2 (t - t_0) di_0$$

$$|2K|^2 + \Delta^2 |2 \quad I$$

$$j \frac{I}{I^2 + \Delta^2} I 2K|^2 \quad .$$

$$2 \Gamma^2 + I 2VI^2 + \Delta^2$$

(4.119)

Ecuatia (4.119) este un caz particular al lui (4.112), găsit pentru cazul în care excitația optică populează doar unul dintre cele două niveluri.

Un calcul efectuat în reprezentarea (F, m_p) folosind formalismul matricei de densitate [190], [260] arată că perturbația $| 7.V |$ introduce coerența între cele două niveluri de traversare și caneéis această coerență atunci când •diferența de energie între niveluri devine suficient de mare, adică $| 2K| > \Gamma$.

CARTĂ

5

Echipamente și tehnici experimentale utilizate în metodele optice de spectroscopie de radiofrecvență

5.1. Producerea unui câmp magnetic de antrenare

Pentru a studia rezonanța magnetică nucleară sau electronică cu ajutorul câmpurilor magnetice H_0 cu o intensitate maximă de 1200 G, trebuie să folosim un sistem de bobine Helmholtz pentru a genera câmpul. Pentru metodele optice de spectroscopie de radiofrecvență (dublă rezonanță magneto-optică și pompă optică), bobinele Helmholtz sunt necesare deoarece uneori sunt necesare câmpuri magnetice de

intensitate relativ slabă. Pentru câmpuri magnetice relativ slabe (zeci sau sute de Gauss), bobinele Helmholtz oferă câteva avantaje economice, precum și câteva performanțe tehnice remarcabile, cum ar fi:

- o omogenitate excelentă pe un volum suficient de mare;
- posibilitatea de a efectua măsurători absolute ale rapoartelor giromagnetice prin determinarea directă a puterii furnizate bobinelor și a frecvenței de rezonanță.

Problema calculării câmpului magnetic generat de un sistem de bobine Helmholtz este un subiect clasic [261] – [265]. Berger și Butterweck [266] au oferit o metodă generală de calcul pentru un sistem de două bobine, atunci când dimensiunile conductoarelor nu sunt prea mici în comparație cu diametrul bobinei. Evident, configurația Helmholtz este un caz limitativ. Calculul lui Berger și Butterweck se bazează pe o extindere în serie a câmpului magnetic în apropierea centrului instalației.

În calculele existente distanța dintre cele două bobine apare într-o formă foarte complicată, iar corecțiile făcute pentru bobine groase duc la formule greu de utilizat. Unele calcule noi au oferit formule care dau intensitatea câmpurilor magnetice în funcție de curent într-o formă mai practică. În astfel de calcule problema este de a determina potențialul magnetic creat de un curent electric într-un punct dat, în cazul unei simetrii de revoluție. Câmpul magnetic H dedus din potențialul magnetic poate fi exprimat într-o serie de polinoame Legendre.

160

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

5.1.1. Calculul unui sistem de bobine Helmholtz

5.1.1.1. Câmpul magnetic creat de o bobină subțire

într-un punct apropiat de centrul său de simetrie

Se consideră două bobine subțiri cu raza r la o distanță de $2s$ una de cealaltă, alimentate cu curentul I (Fig. 95).

Fig. 95. – Bobine Helmholtz.

Componentele câmpului magnetic, una dintre ele paralelă cu axa Ox a bobinelor, cealaltă perpendiculară pe axa Ox (componenta radială), sunt date de următoarele expresii:

$$B_z = \frac{\mu_0 I}{2} \left[\frac{3r^2 - 4s^2}{r^5} j^2 + \frac{45}{12} \frac{r^2 s^2}{r^5} - \frac{r^4}{r^5} - 8 \frac{s^4}{r^5} \right]$$

$$B_r = \frac{\mu_0 I}{2} \left[\frac{3r^2 + 4s^2}{r^5} p_2 + \frac{64}{r^5} j^2 p_4 + \dots \right]$$

$$B_\theta = \frac{\mu_0 I}{2} \left[\frac{3r^2}{r^5} s y + \frac{5}{r^5} 3r^2 - 4s^2 y \right]$$

$$B_\phi = \frac{\mu_0 I}{2} \left[\frac{7}{r^5} s^2 + \frac{7}{r^5} T^2 + \dots \right]$$

(5,1)

(5,2)

Unde

ECHIPAMENTE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

161

5.1.1.2. Câmpul magnetic creat de două bobine subțiri într-un punct aproape de centrul lor de simetrie

Pentru a calcula câmpul magnetic creat de două bobine subțiri la distanța de $2s$ una de cealaltă și de raza r într-un punct apropiat de centrul lor de simetrie, adăugăm expresiile obținute prin înlocuirea lui s în (5.1) și (5.2) cu $x + s$ și $x - s$. Astfel avem

$4\pi^2 \Gamma$

$\gamma' = T_0 P_3$

$+ -$

64

$3 \Gamma^2 - 4y^8 > 12 - 2x^2$

4

P_2

P_2

$12r^2 s^2 - r^4 - 8s^4 + 24 y^2 x^2 - 3y^4 - 8x^4$

P'_1

$H_y = - \frac{10}{3} p^3 + \frac{2}{3} p^2$

P_4

(5,3)

$4\pi^2 \frac{3}{4} yx \Gamma r^2 - 4\mu^2$

P_2

$5 \frac{12r^2 s^2 - r^4 - 8s^4}{4} + 2x^2 - 3y^2$

8

P_4

P_2

(5,4)

Când cele două bobine sunt plasate într-un aranjament Helmholtz

» egal-

(5.3) și (5.4) devin

$24 \cdot \pi i$

H_x

$55/2 r$

2-32

$14 - (24 y^2 x^2 - 3y^4 - 8x^4) + \dots$

(5,5)

$27 \cdot 32 \cdot \pi i_y x (4x^2 - 3y^2)$

$5W/2 r \quad r_i$

(5,6)

5.1.13. Câmpul magnetic creat de două bobine coaxiale groase

într-un punct apropiat de centrul lor de simetrie

Trebuie să cunoaștem cât mai precis posibil câmpul magnetic din regiunea de lângă centrul de simetrie al bobinelor Helmholtz, deoarece bobinele trebuie aranjate astfel încât câmpul magnetic să fie omogen pe volumul celilor de rezonanță. În plus, câmpul magnetic trebuie să fie omogen pentru un anumit aranjament al bobinelor.

Într-un astfel de caz trebuie să însumăm câmpurile create de fiecare tură a bobinei, sau cu alte cuvinte să integrăm (5.3) și (5.4) în raport cu variabilele s și r peste secțiunea transversală a bobinei. Pentru a face acest lucru, introducem densitatea curentului electric J astfel încât

$idn = Jdsdr, \quad (5,7)$

unde n este numărul de spire ale fiecărei bobine, i curentul electric în bobine (în A) și $\int \int d\mathbf{r} = S$, aria secțiunii transversale a bobinei pentru una dintre bobine. $d, J_s,$

162

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Hz

După integrare, cu R_0 raza medie a fiecăreia dintre bobine, se obține $4\pi n i \Gamma, , 3 n^2 - 2x^2, 15 \quad 24y^2x^2 - 3y^4 - 8x^4$

10 L 4 64R*o

(5,8)

Unde

cu

_ 4πη

Лy –

Rü 10

1 1 3 yx15 с xy (4*2~~3^2)

„2 Æg16

. Rn fd* (л' r2 . , _____ Rl . ч

A -----\ \ – ds dr = -- (<Pd, я, – <?d, я, – <Pd, я, + <pd, я,),

5 Já.Jfi» P3 \$

?d, я, = -- ln

2/?o

Vdl + Rj +7?2 \~df+~RÎ –

(5,9)

(5,10)

Cd'C7г' r2(r2–4s2) _^oz..., , . ч лс în

B = – \ \ -----ds dr = – (y<i,R, – 9d, Rt – φa, я, + φй,
л,), (5,11)

S À .'«1 p7 S

cu

, Ro R2

фй, fi, = –5-----etc.,

3iZ2 (4 + ^i)3/2

R6 rd, (fi, r2 (12 r2 s2 _ ri _ 85«)

– \ \ ----- ds dr.

S Jd, Jr,

(5,12)

P11

Să luăm acum în considerare cazul bobinelor de grosime medie și Jet ne calculăm deviația câmpului magnetic de la valoarea sa în centrul Sistemului de bobine Helmholtz. Prin introducerea parametrilor adimensionali

= și $B \approx R_1$,

$2R_0$ $2R_0$

(5,13)

care depind de forma bobinelor și notând cu $\varepsilon \ll 1$ devierea de la poziția Helmholtz, găsim

$\Lambda\chi = \Lambda_0(1-\beta)$,

$= R_0 (1 + \beta) > \pi _d (1+\varepsilon)$

„i $-\alpha I$ »

V 2)

A $\gg 1+\varepsilon_l i$

$a_2 = I \dots r \ll r$

(5.14>

ECHIPAMENTE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

163

Pornind de la integrale exacte din (5.11) se calculează expansiunea în serie a lui B în funcție de parametrii α , β și ε . Din considerente de simetrie, doar termenii din $\alpha\beta/(\alpha^2, \beta^2)$ sunt în sfârșit semnificativi. În plus, ținând cont de faptul că

$4\alpha\beta = \Gamma'$ (5,15)

găsim^

$B = TW(36a^2 - 31\beta^2 - 30a + \dots) \cdot$ (5.16)

Condiția de omogenitate a câmpului magnetic

$B(\alpha, \beta, \varepsilon) = 0,$ (5,17)

duce la exprimare

$30\varepsilon = 36a^2 - 31\beta^2.$ (5,18)

Deoarece în general nu putem obține o valoare a lui ε astfel încât $B = 0$, luăm $B = 0$ pentru $\varepsilon = \varepsilon_0$. Punând

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \Delta\varepsilon \text{ (posibil experimental)} \quad (5.19)$$

valoarea lui B este

28

$$B = -\Delta\varepsilon, \quad (5.20)$$

iar deviațiile relative (neomogenitățile) câmpului magnetic față de câmpul $H_0 = H(x=0, y=0)$ în centrul de simetrie al bobinelor sunt

$$= 0,96 \Delta\alpha + 0,144$$

$$H_0 = H$$

$$= 1,92 \Delta\alpha + 0,576 \Delta j; 2x^2 - 3j; 4 - 8x^4$$

$$H_0$$

$$(5.21)$$

$$(5.22)$$

K

Variind distanța dintre bobine la $x = y$ (cazul experimentelor de rezonanță magnetică) putem obține $\Delta\varepsilon < 0$ și cei doi termeni din (5.21), (5.22) se compensează reciproc. Acest lucru este așa deoarece: $\Delta\varepsilon > 0$ când cele două bobine sunt prea îndepărtate una de cealaltă în comparație cu distanța cerută de condiția Helmholtz; și $\Delta\varepsilon < 0$ când cele două bobine sunt prea aproape una de cealaltă în comparație cu distanța cerută de condiția Helmholtz. Folosim (5.21) și (5.22) pentru a calcula deviațiile teoretice ale câmpului magnetic, pentru a fi comparate cu rezultatele măsurărilor asupra omogenității acestuia. Există calcule [267] ale câmpului magnetic care iau în considerare efectul de răcire dând o variație liniară a densității de curent de-a lungul axei bobinei. Termenul suplimentar care apare este neglijabil pentru bobinele folosite în experimentele de rezonanță magnetică; primul termen nu poate fi transformat într-o expresie care să ajute calculele numerice.

164

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

5.1.1.4. Compensarea neomogenităților câmpului magnetic a două bobine într-o configurație Helmholtz

Cu experimente de rezonanță magnetică în câmpuri magnetice slabe, [268], [269], omogenitatea obținută prin utilizarea a două bobine într-o configurație Helmholtz nu este satisfăcătoare. Astfel de experimente necesită compensarea neomogenităților de-a lungul unei direcții

perpendiculară pe axa celor două bobine (Oy , în Fig. 95). În cazul a două bobine subțiri, realizând o expansiune limitată a câmpului (pentru $y = 0$), găsim

$$A_{\theta} = A_0(1 + \dots)$$

$$r^2 - 4s^2, \dots, 45$$

$$y H p^4 - \dots - 64$$

$$8s^4 + r^4 - 12 r^2 j^2$$

$$(5,23)$$

$$H_y = Q.$$

Să vedem dacă este posibil să adăugăm un câmp creat de o pereche de bobine de aceeași simetrie la câmpul creat de două bobine Helmholtz, obținând astfel un câmp rezultat total a cărui expansiune începe cu y^6 . Folosind două perechi de bobine alimentate cu curenții i_{\pm} și z^2 , putem alege mai întâi raportul – astfel încât cele două cor- Z^2

termenii care răspund în y^2 sunt egali și de semn opus; apoi, păstrând această valoare de f_l

raportul $-f_- >$ putem determina valoarea lui i_Y pentru care suma a celor doi termeni Z^2

în y^4 va compensa termenii corespunzători pentru bobinele Helmholtz. Astfel, având în vedere câmpurile

$$H_x = H_0 \left(1 + \dots \right)$$

$$125 \mu^4$$

$$H_{Xl} = \Lambda f (i + v + Q/ + \dots),$$

$$H_{Xt} = A z^2 (1 + B_2 y^* + c_2 y^* + \dots), \text{ ei trebuie să respecte condiția}$$

$$H_x + H_{Xl} + H_{Xt} - H_0 \left(1 + A_1 + A_2 i^2 \right).$$

$$(5,24)$$

$$(5,25)$$

Mărimile $A_l, B_r, C_r, A_2, B_2, C_2$ și H_0 pot fi găsite cu ușurință folosind (5.23) și parametrii geometrici. Pentru a determina q și i^2 rezolvăm ecuațiile

$$\mu_i B^z \setminus A_2 B_2 i^2 = 0,$$

$$A_0 q + a_2 c_2 i^2 - \dots = 0.$$

$$125 \mu^4$$

Pentru două perechi de bobine groase, ținând cont de (5.8) găsim

/ 31 D

45

64 R% A

(5,27)

$\mathbf{r}_i = A z; (1 + B_1 y^2 + Q y^4 + \dots), H_{r,t} = A^2 i^2 (1 + B_2 y^2 + c_2 y^4 + \dots).$

ECHIPAMENTE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

165

Dintr-o condiție identică cu (5.25) rezultă că sistemul

$A \cdot i_h + \frac{1}{2} z^2 H_{-----7} - H_q - \theta >$

4 J?ö A

45 1 C

$\mathbf{C}_i \mathbf{C}_i \mathbf{u} \mathbf{4}'' - 4 \gg \mathbf{C}_2 \mathbf{i}_i - \mathbf{Z}/((= \theta(5,28)$

$c > 4 A$

ne permite să determinăm z^{\wedge} și z^2 ; Alt B_r , Q , A^2 , B^2 , C^2 și H_0 sunt găsite folosind

(5.8) și thè geometrica! parametrilor.

5.1.1.5. Calculul preliminar al câmpului magnetic creat de un sistem de bobine Helmholtz

Pentru un calcul preliminar al câmpului magnetic generat de un sistem de bobine Helmholtz sunt recomandate diagramele lui Moussa și Bellicard [270]. În calculul lor, acești autori încep prin a integra expresia dH dată de teorema Biot-Savart-Laplace. Parametrii adimensionali

$a = - \gg \zeta = - \text{și } \gamma$

RR

2a

$1 + a^2 + \zeta^2$

(5-29)

sunt introduse. Apoi, printr-o schimbare de variabilă

$\varphi = - (\pi - \omega)$

(5,30)

iar prin introducerea modulului

ei obțin

$$C_2 = \sin^2 \theta =$$

$$1 + y$$

$$4\alpha$$

$$(1 + \alpha)^2 + \zeta^2$$

$$10 J^2 K (1 + \alpha)^3 + \zeta^2 L A^2 (6) +$$

$$1 - \alpha^2 - \zeta^2 (1 - \alpha)^2 - \zeta^2$$

$$D(\theta)$$

$$(5,31)$$

$$(5,32)$$

$$H = i$$

$$4$$

Funcțiile θ și $E_r(\theta)$ sunt integrale eliptice complete de primul și al doilea fel, cu θ ca parametru. În cele din urmă, ei găsesc

$$R = -F(a, \zeta). \quad (5,33)$$

R

Trasând $F(a, \zeta)$ față de a sau ζ ca parametri, dimensiunea bobinelor Helmholtz poate fi găsită pentru anumite condiții de câmp date.

166

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE DE RADIOFRECVENȚĂ

5,1.2. Sursa de alimentare pentru un sistem de bobine Helmholtz

Pe lângă condiția de omogenitate (dată de geometria sistemului de bobine Helmholtz) a intensității câmpului magnetic peste volumul probei (deoarece neomogenitatea lărgeste liniile de rezonanță), o a doua condiție este stabilitatea în timp, ridicat de statistica fluctuațiilor ale curentului de alimentare și asigurate de un sistem adecvat de redresor stabilizat electronic sau acumulatori.

Un redresor stabilizat cu tuburi de putere ca elemente de reglare și controlul printr-un amplificator în bucla de feedback ca metodă de stabilizare oferă o stabilitate de timp de 10^{-4} timp de câteva ore [271]. Stabilizarea sursei de alimentare prin rezonanță paramagnetică oferă o stabilitate în timp de $5-1 \times 10^{-6}$ timp de o oră [272] La alimentarea sistemului de bobine Helmholtz dintr-o baterie de stocare

de capacitate mare, o stabilitate în timp a câmpului de $10^{-6} - 10^{-7}$ într-o oră este ușor de realizat.

Amplitudinea exactă a câmpurilor magnetice este măsurată prin rezonanță magnetică [273], [274]. În general, se folosesc metode radio-electronice de măsurare a omogenității metodelor câmpului magnetic (RMN, EPR) ale spectroscopiei de radiofrecvență. Se știe că forma semnelor de rezonanță magnetică depinde de timpii de relaxare ai probei, de amplitudinea și frecvența câmpului modulator, de amplitudinea câmpului magnetic de radiofrecvență și de simetria gradientul câmpului magnetic de antrenare [275].

Diverse investigații [276], [277] au arătat că, atunci când gradientul câmpului magnetic nu are direcție preferențială (ca în cazul unui Sistem de bobine Helmholtz), jumătatea lățimii liniei de rezonanță în tranziție lentă sau decrementul logaritmă a bățăilor în tranziție rapidă indică efectele mixte ale relaxării și neomogenității câmpului magnetic. Astfel, neomogenitatea spațială este calculată din relație

$$\Delta H / (\gamma T_2) = \tau, \quad (5.34)$$

unde ΔH este neomogenitatea spațială a câmpului magnetic, T_2 decrementul logaritmă al bățăilor și γ raportul giromagnetic al nucleelor din probă.

5.2. Producerea câmpului magnetic de radiofrecvență

Pentru detectarea rezonanțelor magnetice ale nivelurilor atomice cu o durată de viață medie finită τ , avem nevoie de un câmp magnetic de radiofrecvență suficient de puternic pentru a induce tranziții între subnivelurile Zeeman ale nivelului luat în considerare:

$$(5.35)$$

→

unde μ este fie momentul magnetic al învelișului de electroni pentru nivelurile atomice care prezintă un paramagnetism electronic, fie momentul magnetic nuclear pentru nivelurile atomice de $J = 0$.

ECHIPAMENTE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

167

Frecvența câmpului magnetic H_x nu trebuie aleasă la întâmplare. Pentru a atinge centrul liniei de rezonanță avem nevoie de:

$$H_0 \gg \nu_0$$

$$(5.36)$$

adică $\nu_0 \gg \tau^{-1}$.

Pentru experimentele cu dublă rezonanță magneto-optică, ținând cont de faptul că durată medie de viață a nivelurilor atomice excitate luate în considerare este $10^{-8} - 10^{-7}$ S), se arată că $(0,1 - 1)$ G și $\nu_0 \gg (1)$. –

10) MHz. Deci, pentru a studia nivelul 63S1 – Hgl [60] al unei durate medii de viață $\tau \sim 10^{-7}$ s, a fost utilizat un câmp magnetic de radiofrecvență cu amplitudinea $H_y - \sqrt{G}$ și frecvența $\nu 0$ 110 MHz. Câmpul de radiofrecvență H_y a fost aplicat perpendicular pe câmpul H_0 printr-un sistem de două bobine așezate în aranjament Helmholtz cu celi de rezonanță în interiorul lor. Fiecare bobină a fost construită din două sau trei spire de cupru (diametrul firului 3–5 mm), răcit cu apă (diametrul bobinei de aproximativ 50 mm). Bobinele au fost setate în paralel sau în serie (pentru domeniul de frecvență joasă) și a fost folosit un trimmer pentru a regla circuitul de radiofrecvență pe frecvența de excitație. Un cuplaj inductiv a furnizat circuitului LC puterea maximă generată de oscilator. Oscilatorul a fost conectat printr-un cablu coaxial a cărui impedanță caracteristică a fost aleasă egală cu impedanța de sarcină a oscilatorului. Un cristal de cuarț controla frecvența oscilatorului. Pentru a realiza un experiment de rezonanță dublă magneto-optică pentru nivelul 13S1 – Hgl [62] s-a folosit un generator Colpitts, cu linii coaxiale în anod și catod și cu o rețea împământată. Inductanța liniei coaxiale anodice precum și capacitățile parazite ale electrozilor tubului oscilant determină frecvența de lucru. Regimul de lucru al oscilatorului este determinat de o buclă de feedback controlată prin inductanța liniei catodice. Inductorul este cuplat la generator printr-o buclă de cuplare în linia anodică L_v (Fig. 96) și o linie coaxială. Inductorul este adaptat la generator prin condensatorul C_a .

Tensiunile de alimentare sunt aplicate tubului oscilant la punctele sale reci (în domeniul de înaltă frecvență), astfel încât să nu fie nevoie de bobine de șoc pentru separare. Frecvența fundamentală este reglată pe 143,2 MHz și are o stabilitate de 10^{-4} timp de trei ore datorită factorului Q foarte mare al circuitului oscilant. Puterea efectivă în domeniul de înaltă frecvență este de aproximativ 500 W. Intensitatea efectivă a câmpului magnetic oscilant este de aproximativ 2,5–3,0 G. Instabilitatea amplitudinii câmpului magnetic oscilant este de 1 la sută timp de trei ore, iar uniformitatea este determinată de inductorul care este construit din două bobine într-un aranjament Helmholtz.

Când se studiază nivelurile solului (experimente de pompă optică) există două opțiuni pentru câmpul de radiofrecvență H_r , și anume rezonanța electronică la o frecvență de aproximativ 1,4 MHz G-1 și rezonanța nucleară, la o frecvență de aproximativ 760 Hz G. „1.

În studiul nivelurilor de sol ale metalelor alcaline s-au folosit câmpuri magnetice de radiofrecvență între 1 și 30 MHz. De exemplu [122], în cazul Na, un cablu coaxial trimite semnalul de radiofrecvență de la ieșirea emițătorului printr-o buclă de cupru în serie cu un condensator variabil de 5–55 pF. O bobină secundară de

168

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

4 ture preia semnalul si il trimite prin doua ture de 11 cm diametru si

de 5 cm plasată în cuptor în jurul celilor de rezonanță. Turnurile sunt conectate în derivație atât între ele, cât și cu condensatorul variabil care reglează circuitul. Bobinele pentru studierea rezonanței la nivelul solului a izotopilor impari de Hg cu nuclee polarizate prin pompare optică sunt descrise în [105].

Fig. 96. – Generatorul de radiofrecvență utilizat în experimentul cu dublă rezonanță pentru studierea nivelului $73S_{1/2}$ - HgI.

Prin urmare, circuitul de radiofrecvență și generatorul său de putere asigură un câmp oscilant de amplitudine adecvată mare, stabilizat în timp și omogen în spațiul care conține celi de rezonanță. De asemenea, frecvența câmpului de radiofrecvență este în general fixă, iar amplitudinea H_1 poate fi variată astfel încât să putem reprezenta rețele de curbe Majorana-Brossel.

ECHIPAMENTE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

169

5.3. Celulele de rezonanță

Tehnica de umplere a celulelor de rezonanță cu izotopi a fost dezvoltată la laboratorul de spectroscopie de radiofrecvență al Ecole Normale Supérieure din Paris. Fabricarea și umplerea celulelor de rezonanță așa cum sunt utilizate în investigațiile nivelurilor excitate prin rezonanță dublă magneto-optică a fost descrisă de J. Brossel și colab. [Ç0], [105], [210]. Construcția și pregătirea supapelor utilizate pentru investigarea nivelurilor excitate prin bombardarea cu electroni sunt descrise în detaliu de Champeix [278], Pébay-Peyroula [279] și Descoubes [280].

Celulele de rezonanță utilizate pentru a investiga nivelurile solului de metale alcaline fie în prezența, fie în absența gazelor străine sunt descrise de Barraï [122], Margene [126], C. Cohen-Tannoudji [130], Skalinski [147], și alții. Tehnologia de fabricare și umplere a celulelor de rezonanță pentru pomparea optică a mercurului este descrisă de Cagnac [105]; cazul Cd este tratat de Lehmann [172]. Bouchiat [210] a oferit o descriere excelentă a tehnologiei celulelor de rezonanță ai căror pereți interiori sunt acoperiți cu substanțe care nu reacționează chimic cu atomii alcalini și nu îi depolarizează prin ciocniri.

Toate lucrările care descriu un experiment de rezonanță dublă magneto-optică sau de pompare optică pentru a investiga rezonanța nivelurilor atomice ale unui element dat, includ o descriere a celulelor de rezonanță utilizate.

5.4. Tuburile pentru excitația optică

Lucrările menționate mai sus descriu și tuburile pentru excitație optică utilizate pentru metodele optice de spectroscopie de radiofrecvență. Laboratorul de spectroscopie de radiofrecvență de la Ecole Normale Supérieure din Paris a dezvoltat tehnologia de fabricare a tuburilor pentru excitația optică. Există multe lucrări în literatura

de specialitate despre tuburile de excitație cu metăis alcalini [281] – [284].

Tehnologia de fabricare a tuburilor pentru excitație optică a arătat că durată medie de viață a tubului crește cu cât frecvența oscilatorului care generează descărcarea este mai mare [285] – [287]. În cazul unei frecvențe mari, absorbția izotopului pe pereții interiori ai tubului este diminuată considerabil. Utilizarea tuburilor fără electrozi previne absorbția izotopilor de pe piesele metalice.

Tuburile sunt în formă de disc, cu diametrul de 20 până la 40 mm și grosime de 1 până la 10 mm, în funcție de izotopul utilizat în procedura de umplere. Discul trebuie să fie subțire pentru a evita autoabsorbția și inversarea părții centrale a liniei de rezonanță emisă; de asemenea volumul vaporilor excitați nu este prea mare, deoarece aria tubului este foarte mare. Acest lucru este foarte important deoarece un regim de lucru stabilizat al tubului poate fi atins numai dacă întregul volum este umplut de descărcare. Un volum mic al tubului înseamnă o putere de excitație cu frecvență radio mai mică, ceea ce scade cerințele de răcire. Un volum prea mare favorizează oscilațiile plasmatică care dau naștere unor puncte coid care concentrează izotopul; aceasta apoi filis tubul și descărcarea dispăre.

170

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Alegerea materialului tubului depinde de linia de rezonanță optică necesară. În multe cazuri [40], [105], pentru a evita folosirea polarizatoarelor sau pentru a asigura condiții optice pentru pomparea optică hiperfină, se folosește tehnica de baleiaj magnetic (sursa de lumină umplută cu un anumit izotop este supusă unui câmp magnetic string, deplasarea liniei emise de tub astfel încât aceasta să coincidă cu componenta liniei necesare pentru a excita atomii din celi de rezonanță. Tehnica măturării magnetice a fost folosită anterior de Buhl și colab. [284], [288].

5.5. Sisteme de detectare

Semnalele sunt detectate optic de fotomultiplicatori conectați fie direct la un galvanometru, fie la un amplificator și un recorder. În primul experiment de rezonanță magneto-optică [60] au fost utilizate două aranjamente. Primul dispozitiv de detectare a înregistrat intensitatea totală emisă 3σ care a apărut întotdeauna din cauza depolarizării prin ciocniri și, de asemenea, a izotopilor ciudați. Un astfel de sistem de detectare nu a putut detecta semnalul de rezonanță, deoarece era umbrit de zgomotul de la *el fotomulti-multiplicator, de la sursa de alimentare etc. Al doilea sistem, sugerat de Oldenberg și Broida [59], a detectat semnalul de rezonanță într-un magneto-experiment de dublă rezonanță optică. În această tehnică de detecție (Fig. 14), un fotomultiplicator primește intensitatea $3a$, iar celălalt primește intensitatea 3π (sau $3\pi + -y- 3a$) Rezistențele anodice au fost reglate astfel încât nici un curent să nu curgă inițial prin galvanometru. fluctuațiile sursei de excitație au fost complet eliminate, astfel încât galvanometrul să nu devieze între zero și

iluminarea totală a celilor de rezonanță. Orice fluctuație face semnalul proporțional cu intensitatea celor două fascicule.

În condiții de rezonanță 3α crește și 3π scade; deviația instrumentului dă direct modificările de intensitate $\Delta I = 3\pi_{,,} + \Delta 3\pi - (3\sigma\theta - - \Pi 3\alpha) = 2\Delta 3\sigma$ (cu condiția ca, din rezonanță, egalizarea să se fi realizat la $3\pi_0 = 3\alpha_{,,}$). Acest sistem a diminuat de 30 de ori fluctuațiile necoerente de zero care au fost de obicei înregistrate atunci când se folosea un singur fascicul.

Pentru nivelul 13S1 – Hgl [62] semnalul a fost detectat de un dispozitiv a cărui diagramă bloc este dată în Fig. 20. Acest sistem este mai sensibil și diminuează fluctuațiile incoerente de zero de 50 de ori comparativ cu cele înregistrate la utilizarea unui singur fascicul.

Fotomultiplicatorii sunt necesari din cauza intensitatilor foarte slabe ale fluxului de lumina în majoritatea cazurilor (limita inferioară fiind de 100 de fotoni pe secunda). În astfel de cazuri fotomultiplicatoarele singure nu introduc perturbări între intrarea luminii și ieșirea electrică. Rezultă că sensibilitatea detectorului în sine depinde în primul rând de sensibilitatea fotomultiplicatorilor. Caracteristicile fotomultiplicatoarelor au fost raportate în multe lucrări [291], [292]. Menționăm aici câțiva factori care limitează sensibilitatea fotomultiplicatoarelor și modul în care aceștia afectează curentul fotoelectric.

După cum am menționat deja, fluctuațiile sursei de lumină (celi de rezonanță) cauzate de variațiile de intensitate ale sursei de excitație sunt compensate.

ECHIPAMENTE SI TEHNICI EXPERIMENTAI

171

cu un aparat adecvat (detecție diferențială). În condiții optime, chiar și cele mai mici variații ale curentului de ieșire depind de fluctuațiile curentului fotoelectric propriu-zis. Astfel, următorii factori independenți limitează domeniul de utilizare a fotomultiplicatorilor:

- sensibilitatea pragului provenind din caracterul discontinuu al efectului fotoelectric;
- raportul semnal-curent întuneric (pentru curenții slabi există interferență între curentul întuneric și semnal);
- oboseala anodului și a ultimelor dinode în cazul curenților puternici.

Sensibilitatea pragului se datorează în primul rând fluctuațiilor aleatorii ale numărului de electroni pe unitatea de timp care depind de aria foto-emisivă a catodului, dar și fluctuațiilor cauzate de factori externi (fluctuații în alimentarea cu energie, utilizarea de slabe izolatoare etc.). Fluctuația relativă a curentului de ieșire dată de

fluctuația curentului fotoelectric emis de fotocatod este, într-o primă aproximare:

ΔI

μ ea

(5,37)

i

unde μ este factorul de amplificare al tubului, e sarcina elementară, t constanta de timp a detectorului și i curentul de ieșire.

Procese de emisie secundară ale dinodurilor au doar o mică contribuție (15 la sută din emisia foto-catodului) la statistica relativă a fluctuațiilor. Ecuația (5.37) arată că pentru a diminua μ , o sensibilitate bună necesită ca intensitatea măsurată a luminii să fie cât mai mare; între timp, curentul de ieșire nu ar depăși o anumită limită.

Raportul semnal-zgomot guvernează limita inferioară a semnalului detectat. Zgomotul este dat de emisia termoelectronica a fotocatozilor și a dinodurilor de curentul de scurgere, de feedback-ul ionic și optic și de emisia autoelectronica. Acești factori au o contribuție mai mică la zgomot atunci când fotomultiplicatoarele sunt introduse în cavități reci (aer sau chiar heliu lichid) și se realizează legătura de drenaj pentru primii doi factori; pentru ultimele două ar trebui să funcționeze cu o tensiune care să nu depășească tensiunea de vârf permisă pe dinode.

Scăderea sensibilității tubului după utilizarea continuă se numește oboseală. Durata de viață a fotomultiplicatorului poate fi prelungită lucrând cu un curent de ieșire mic și cu modificări relativ mici ale intensității luminii incidente.

În prezent, majoritatea experimentelor folosesc modularea câmpului de radiofrecvență sau a fasciculului de lumină excitant sau detectat. Apoi, semnalul de ieșire al detectorului fotoelectric este format din următoarele componente:

- un semnal continuu dat de lampă;
- un semnal periodic care este semnalul de rezonanță magnetică și a cărui amplitudine este de $10^3 - 10^5$ ori mai mică decât semnalul continuu;
- o modulare (10–20 la sută) a semnalului continuu, datorită alimentării în ca a lămpii de excitație, cu o perioadă egală cu n (modularea semnalului în curent continuu se realizează cu o perioadă de $2\pi\tau$).

La ieșirea detectorului fotoelectric semnalul este alimentat într-un amplificator cu lămpi de electrometrie (ex. CK5886) pentru a obține un zgomot cât mai mic. La intrarea acestui amplificator, un condensator taie componenta de curent continuu.

Componenta de $2n$ ca datorată sursei de alimentare a lămpii este eliminată într-unul din următoarele moduri:

- pentru lămpile alimentate cu curent alternativ (50 Hz), la intrarea amplificatorului se utilizează un filtru π , calculat pentru a reduce nivelul semnalului de 100 Hz cu un factor de 50, dar fără a diminua semnalul de rezonanță;
- pentru lămpile alimentate cu curent continuu, nu există modularea luminii, dar este necesar un curent de alimentare cu intensitate foarte stabilă;
- pentru lămpile alimentate cu microunde, se obține o bună stabilitate; cu toate acestea se lasă o modulație slabă la 50 Hz (datorită generatorului de alimentare) pentru semnalul luminos care nu este de luat în considerare.

Ultima procedură este cea mai frecventă.

La ieșirea amplificatorului selectiv, semnalul trece printr-un defazator cu detecție sincronă, urmat de un amplificator de curent continuu. Un micrometru detectează semnalul. Defazatorul este reglat pentru a obține un semnal maxim în microampermetru. Când se face acest lucru, semnalul de rezonanță magnetică la frecvența ω_0 este în fază cu semnalul sinusoidal la ω_0 care acționează asupra oscilatorului de detecție sincron. Descrierea tuturor aparatelor auxiliare utilizate în detectarea semnalelor de rezonanță magnetică poate fi găsită în multe monografii despre metodele radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență [41].

Echipamentele electronice au înlocuit acum complet echipamentele galvanometrice. Îmbunătățirea echipamentelor electronice adusă de surse de eliminare mai stabile a produs linii foarte ascuțite care permit construirea de docuri atomice și efectuarea de experimente de tip Dehmelt [132], [176].

5.6. Partea optică a set-up-ului experimental

Partea optică a aparatului constă de obicei din:

- lentile din sticlă, cuarț sau fluorură de litiu;
- plăci polaroid și sfert de undă;
- filtre de interferență și polarizare [164] etc.

Alegerea lentilelor, polarizatoarelor și filtrelor depinde de radiația optică utilizată. Pentru experimente la niveluri excitate de bombardamentul electronic, sunt necesare celule de rezonanță cu un design special. Ele sunt descrise în [279], [280].

Aparatul obișnuit pentru studiul nivelurilor atomice excitate nu diferă foarte mult de configurația clasică. Cele utilizate pentru studiul nivelurilor solului sunt descrise în [105], [122], [126], [130], [131], [134], [162], [172]. Configurația experimentală exactă depinde de experiment (dublă rezonanță magneto-optică, bombardament electronic, pompă optică, Încrucișarea și antiîncrucișarea nivelurilor atomice), în timp ce parametrii componentelor sunt determinați de condițiile experimentale.

CAPITOL

6

Aplicații ale metodelor optice de spectroscopie de radiofrecvență

Am menționat deja câteva aplicații ale metodelor spectroscopiei de radiofrecvență. În acest capitol oferim o descriere extinsă a acestor metode și prezentăm rezultate actualizate. Rețineți că majoritatea aplicațiilor apar deoarece permit observarea ușoară a rezonanței magnetice.

6.1. Aplicații în fizică

6.1.1. Aplicații ale metodelor de rezonanță dublă magneto-optică și excitare a electronilor la studiul nivelurilor atomice excitate

6.1.1.1. Efectul Zeeman (determinarea rapoartelor giromagnetice și a duratelor medii de viață ale nivelurilor atomice excitate)

În cazul rezonanței duble magneto-optice, precum și pentru rezonanța magnetică a nivelurilor excitate de bombardamentul electronic, curbele de rezonanță magnetică reprezintă, la o frecvență fixă ω_0 a câmpului magnetic oscilant $H_y(\omega)$, variațiile curent fotoelectric (proporțional cu $\Delta 3\sigma$, sau $\Delta 3\pi$) în funcție de câmpul magnetic H_0 , deoarece acesta variază în jurul valorii de rezonanță.

De exemplu, în cazul stării $6^{\text{p}} - \text{Hgl}$ [34] nivelul excitat $J = 1$ este format din trei stări magnetice: $|m_j\rangle = |-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle$. Dacă nivelul este excitat optic în lumină polarizată π (vector electric paralel cu axa z), sub-nivelul $I_m\rangle = I_0\rangle$ este populat; câmpul magnetic de radiofrecvență face ca atomii să prezinte tranziții de la $|m\rangle = |0\rangle$ stare la sub-niveluri $|m\rangle = \pm 1$, iar atomii care se întorc la starea fundamentală emit componenta σ Zeeman a liniei Hgl cu $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Intensitatea 3σ sau $\Delta 3 = 3\pi - 3\sigma$ a semnalului de rezonanță este dată de:

$$\Delta 3 = P(l, 0 \rightarrow \pm 1, t) \exp(-\dots - i\Gamma t), (6.1)$$

$$J_0 \quad \backslash \quad T_e)$$

174

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

unde C este o constantă în funcție de intensitatea liniei de excitație, probabilitățile de tranziție optică etc.

Conform relațiilor Majorana (3.69) obținem

și atunci semnalul de rezonanță este

$$A_s = c \quad (\text{TR1}) \frac{1}{\Gamma^2 + (\gamma/\hbar)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (6.3)$$

$$\Gamma^2 + (\gamma/\hbar)^2 + (\omega - \omega_0)^2 \quad \Gamma + 4 (\gamma/\hbar)^2 + 4 (\omega - \omega_0)^2$$

sau

$$\gamma = \hbar \Gamma = \hbar [\Gamma, (\gamma/\hbar), (\omega - \omega_0)]. \quad (6.4)$$

Când (parametrul γ este menținut constant și se modifică $\omega - \omega_0$, se obțin curbele Majorana-Brossel. Unde $\gamma \gg \Gamma$ curbele Majorana-Brossel sunt similare cu curbele Lorentz și au aspectul simetric de clopot).

curbe. Pentru $\gamma \sim \Gamma$: apare un minim central (inversarea magneticului Γ).

curba de rezonanță).

a) Determinarea factorului Landé al nivelului excitat. Se trece prin valoarea rezonanței prin modificarea frecvenței $\nu = \omega - \omega_0$ a câmpului de radiofrecvență $2\pi \nu$ sau la constanta ω prin varierea H_0 deoarece $\omega_0 = \gamma H_0$.

Raportul giromagnetic $\gamma = -$ se constată prin determinarea poziției exacte a valorii H_0 la rezonanță și printr-o cunoaștere precisă a frecvenței aplicate $\omega = \omega_0$. Din asta, cu factorul Landé al nivelului excitat γ definit ca raportul dintre momentul magnetic μ și momentul unghiular $J\hbar$ a atomului, avem

$$\mu = gJ\hbar = gJ\hbar \gg \mu_B \quad (6.5)$$

$2\mu_B$

unde μ_B este magnetonul Bohr și e/m_0 este sarcina specifică a electronului în unități electromagnetice. Din (6.5) obținem

e

$2\mu_B$

(6,6)

acesta este,

„ μ_B ω_0

$6 \cdot 10^{-24}$

$e H_0$

APLICAȚII

Determinarea factorului Landé este de mare interes pentru verificarea valorilor teoretice obținute prin cuplarea Russel-Saunders sau cuplarea (j, j). Pentru a marca centrul liniei de rezonanță cu o precizie relativă $\frac{\Delta \omega}{\omega} < 10^{-11}$

. . . "o vo J

este necesar ca $f \gg \tau \backslash$ care necesită câmpuri magnetice oscilante ale căror frecvențe sunt mai mari cu durata de viață medie mai scurtă τ a nivelurilor excitate.

b) Determinarea duratei medii de viață τ a nivelului excitat. O altă cantitate care poate fi obținută cu o bună precizie prin compararea rezultatelor experimentale și a teoriei este valoarea numerică a lui Γ sau a reciprocei T_e (timpul de coerență), care la temperatură scăzută tinde spre durata medie de viață τ a nivelului atomic și este o constantă caracteristică a atomului.

Când sunt îndeplinite condiții de temperatură scăzută, τ poate fi determinat din familia de curbe Majorana.

Notând $y = y_0$ pentru $\omega = \omega_0$ (6.4) devine

$(y_0)^2$

$\propto \Gamma^2 + 4(y_0)^2$.

(6,7)

O expresie bună pentru jumătatea lățimii $\Delta\omega$ a dreptei de rezonanță magnetică poate fi obținută considerând valorile ω_+ și ω_- ale lui « (Fig. 97) pentru care y pe fiecare parte a lui ω_0 când $y_{\text{max}} < \Gamma$,

$\Delta\omega \approx 2 [\Gamma^2 + 6,13 (\gamma_{\text{max}})^2] \tau, \quad (6,8)$

(acesta este cazul nivelului $63\text{Ji} - \text{Hgl}$).

Rețineți că pentru $\omega = \omega_0$, $\Delta\omega_0 = 2 \Gamma$. Atunci, dacă $(\Delta\omega)^2$ este reprezentat în raport cu $(\gamma_{\text{max}})^2$ sau orice altă mărime proporțională cu aceasta (de exemplu, tensiunea V_x la capătul circuitului oscilant), fiecare curbă Majorana-Brossel oferă un punct al reprezentării și al mulțimii dintre toate aceste puncte se află pe o dreaptă (Fig. 98) a cărei intersecție cu axa Y este $4 \Gamma^2$, determinată prin extrapolare. Se obține astfel $\tau = \Gamma^{-1}$. Pentru determinarea exactă a lui τ trebuie să cunoaștem doar valorile relative ale semnalului de rezonanță și ale diferiților parametri γ și H_r ai curbelor de rezonanță magnetică.

Dacă trasăm semnalul de rezonanță magnetică în funcție de H_0 , deoarece cele două Δf ΔH

subnivelurile magnetice $\Delta\omega_0 = 2 \dots = \gamma \dots$ contribuie la jumătatea lățimii

$h \quad 2\pi$

linia de rezonanță magnetică, obținem

1

$T_2 = 2\gamma A$

Ecuatia (6.4) poate fi scrisă ca

$$(\gamma R_1)^2 = \Gamma^2 + 4 (\gamma R_i)^2.$$

To

(6,9)

(6,10)

176

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Apoi, prin reprezentarea grafică - ca o funcție a $(\gamma R_r)^2$ obținem din nou un T_0 ,.

linie dreapta. Cunoașterea lui Γ determinată mai sus permite ca T_f să fie calibrat în unități absolute.

Metodele de rezonanță dublă și de bombardare cu electroni au fost utilizate pentru a măsura un număr mare de factori Lande și durata de viață a nivelurilor excitate ale diferitelor elemente, cum ar fi metalele alcaline HgI, CdI, ZnI, HgI, TiI, CdII și ZnII. Tabelul 1 oferă cele mai multe a rezultatelor pentru factorii Landé și a duratelor medii de viață pentru diferite niveluri atomice excitate, prin utilizarea metodelor optice ale spectroscopiei de radiofrecvență. Tabelul 4 prezintă, împreună cu valorile experimentale, valorile obținute pe baza teoriei existente.

Fig. 97. – Parametrii unei linii de rezonanță magnetică.

Fig. 98. – Dependența semilățimii liniei de rezonanță magnetică de intensitatea câmpului de radiofrecvență H_t .

6.1.1.2. Rezonanțe magnetice hiperfine ale stărilor atomice excitate și determinarea momentelor de patrupol electric nuclear

Acolo unde divizarea termenilor structurii hiperfine în stările excitate este atât de mică încât nu pot fi observate prin tehnici de spectroscopie cu interferență de înaltă rezoluție [228], metoda magneto-optică a dublei rezonanțe propusă de Brossel și Kastler [22] poate fi aplicată cu succes . Aceasta este o metodă pentru studiul structurii hiperfine a stărilor atomice excitate, direct legate de starea fundamentală. Principiul său este următorul: dacă o stare atomică excitată, populată prin iradiere cu lumină polarizată, prezintă o structură hiperfină, aplicarea unui câmp magnetic de o frecvență adecvată induce o tranziție hiperfină. Variațiile populației datorate acestei tranziții se soldează cu modificări ale distribuției spațiale

și ale stării de polarizare a luminii reemise. Elementul de studiat este închis într-un celi de rezonanță plasat într-un câmp magnetic extern H_0 , și este iradiat cu o linie de rezonanță situată în vizibil sau ultraviolet. Ca urmare a iradierii, atomii elementului investigat trec într-o stare excitată. Radiația de rezonanță fiind polarizată liniar, radiația de fluorescență va fi parțial polarizată.

APLICAȚII

177

rized, din cauza populației neuniforme a sub-nivelurilor Zeeman (experimentul de rezonanță dublă). Polarizarea (gradul de polarizare) liniei de fluorescență este scăzută dacă tranzițiile dipolului magnetic sunt induse de un câmp magnetic de radiofrecvență H_r ($AF = \pm 1$; $A_m = 0$ $\varphi 1$) între subnivelurile Zeeman ale stării excitate. Variația gradului de polarizare a liniei de polarizare este deci un detector sensibil pentru observarea condițiilor de rezonanță, atunci când tranzițiile între sub-nivelurile Zeeman ale stării excitate au loc cu probabilitate maximă. Un astfel de experiment poate fi efectuat în câmpuri magnetice H_0 cu o divizare Zeeman foarte mică sau foarte mare, în comparație cu diviziunea structurii hiperfină. Polarizarea liniilor de fluorescență este păstrată și pentru tendința spre zero [293]. Când $H_0 \rightarrow 0$, spectrul de înaltă frecvență obținut este format numai din tranziții cu $AF = \pm 1$.

Câmpul magnetic de radiofrecvență H_x generat de un solenoid induce tranziții de înaltă frecvență $AF = \pm 1$. Numărul cuantic al momentului unghiular atomic total F variază cu o unitate atunci când J precedă în cea mai apropiată direcție posibilă. Frecvența precesiei Larmor a lui J în jur este $\nu_J = \hbar^{-1} g_J \mu_0 H_r$, iar numărul tranzițiilor de înaltă frecvență poate deveni considerabil mare numai atunci când perioada precesiei Larmor este de același ordin de mărime ca media. durata de viață a stării excitate; astfel încât pentru $g_J \sim 1$ și $\nu_J \tau = 10^{-7}$ s câmpul de radiofrecvență H_r trebuie să fie de aproximativ 5 Oe.

Lățimea liniilor de tranziție de înaltă frecvență dintre termenii structurii hiperfină este determinată în acest caz de durata medie de viață a stării excitate. Astfel, dacă probabilitatea de tranziție a dipolului magnetic indusă între termenii structurii hiperfină ai stării excitate este mică în comparație cu reciprocai a duratei medii de viață a stării excitate (H_x slab), jumătatea lățimii liniei în spectrul de înaltă frecvență este egală cu $\Delta\nu = (\pi\tau)^{-1}$. Se poate observa că pentru $\tau = 10^{-7}$ s se obține $\Delta\nu \sim 10^{-4}$ cm⁻¹, adică o jumătate de lățime de 50 de ori mai mică decât din cele mai bune aranjamente optice (sursa fasciculului atomic).

Figura 99 prezintă configurația experimentală utilizată pentru măsurarea divizărilor termenilor structurii hiperfină prin intermediul rezonanței duble magneto-optice. Radiația optică de rezonanță se propagă de-a lungul axei x și este polarizată liniar în direcția y și nepolarizată în direcția z . Detectarea se realizează cu doi fotomultiplicatori, unul dintre ei primind componenta σ a radiației de fluorescență în direcția z , iar celălalt intensitatea componentei π în direcția y . Diferența de intensitate a celor două componente poate fi măsurată prin diferite metode.

Figura 100 reprezintă nivelurile hiperfine ale stării $73F_{3/2}$ a lui Cs133 și rezonanțe ale nivelului hiperfin din aceeași stare. Deoarece $I = 7/2$ și $J = 3/2$, acest nivel se împarte în patru niveluri de structură hiperfină cu numere cuantice $F = 5, 4, 3, 2$. Componenta de frecvență $\nu = 82,85$ MHz ($0,00276$ cm $^{-1}$) reprezintă tranziția dipol magnetic $F = 5 \rightarrow F = 4$. Câmpul magnetic de radiofrecvență orientat de-a lungul axei x (Fig. 99) va induce tranziția $m = \pm 1$. Același lucru s-ar putea întâmpla dacă H ar fi pe direcția y . Tranzițiile $\Delta m = 0$ sunt induse atunci când câmpul de radiofrecvență este de-a lungul direcției z .

178

Tabelul 4

Element	Considerat	level	g_j	g_I	τ	$X \cdot 10^3$	References
Hg*	6s 6p	$3P_{1,48631} \pm 0,00008$	$1,4838 \pm 0,0004$	$1,4861 \pm 0,0001$			
		$1,18 \pm 0,01$	[508]	[68], [70]	[319]		
Hg*	6s 7s	$3S_{1,9} 1,9983 \pm 0,0090$				$0,1116 \pm 0,0060$	[62] [62]
Hg*	6s 6 f	$3F_{1,2477} \pm 0,0004$				$4,50 \pm 0,12$	[502]
Hg*	6s 7p	$3P_{1,4402} \pm 0,0007$				$2,10 \pm 0,07$	[502]
Hg*	5d6 6s2	$6/71 D_{21,1203} \pm 0,0003$				$16,00 \pm 0,16$	[502]
Hg*	63Ft	$1,2477 \pm 0,0004$				$4,49 \pm 0,15$	[82]
Hg*	73 P	$21,4402 \pm 0,0007$				$2,1$	$i \pm 0,08$ [82]
Hg*	5d» 6S2 6p1	$D_{s1,1203} \pm 0,0003$				$15,8 \pm 1,6$	[82]
Hg188	6® Ft	(-4)	$0,8887 \pm 0,0003$				[82]
Hg1»»	63 f4	(-1)	$1,1113 \pm 0,0003$				[82]
Hg188	3 P	$\Gamma_2 (-1)$	$0,7995 \pm 0,0008$				[82]
Hg188	1P2	(-1)	$0,805 \pm 0,001$				[82]
Hg188	11>2	(-4)	$1,198 \pm 0,001$				[82]
Hg201	63 f4	M)	$0,7268 \pm 0,0005$				[82]
Hg201	63 f4	(-TI	$0,8280 \pm 0,0005$				[82]
Hg201	63 Ft	(-4)	$0,8280 \pm 0,0005$				[82]
Hg201	6« f4		$1,4290 \pm 0,0001$				[82]
		(-4)					
Na	4p 2P3(2		$0,9$	[5011]			

* chiar izotopi

179

Element	Considerat	level	g_j	g_I	τ	$X \cdot 10^3$	iRéféréncés
Na	3p2 P3/21,3341	$\pm 0,0005$				$0,15$	[82]
Na	42 T)6/21,2		$0,5$	[82]			
Na	5 2D3/21.2		2	[82]			
Na	5 2D α	20,8		[82]			
K	5p *PaI	$21,34 \pm 0,02$				$1,5$	[504]
Rb	<>P 2P β Ir		$1,0$	[297]			
Cs	7p 2P/a		$1,6$	[298]			
Hg1M	63Pj 1,-L 2. __3 222'2	$i \ i \ - J 2'22'$	$21,48626 \pm 0,00030$	$1,48615 \pm 0,00050$			
		- - [508] [508]					
Hg2°i	63P4 f222 2'2 2'21,48622	$\pm 0,00030$				$[508]$	
Zn	(45 4p)3P1 (4s 4J)1Z)21,4950	$\pm 0,0004$	$0,9962 \pm 0,0004$			300	
	$2,85 \pm 0,05$	[86] [86]					

$Zn \quad (4\frac{1}{2} 56/4)2 (45 66/1)^{43} 54) \dots 0.9982 \pm 0.0004 \quad 1.0020 \pm 0.0004$
 $0.829 \pm 0.005 \quad 1.29 \pm 0.05 \quad (50.05 \quad (50.0-1) \quad [61.0-1] \quad [61.2] \quad \pm 8.0004 \quad 1.0020 \pm$
 $0.0004, [92] [88], [92]$
 $ZnII \quad 2D3/2 \quad 4,65 \pm 0,20 [88], [92]$
 $Cd \quad 53II \quad 53A \quad 6' \ddot{U}2 \quad 43F4 \quad 53F4 \quad 22,5 \quad 21,8 \pm 0,7 \quad 2,1 \pm 0,2$
 $1,3 \pm 0,1 \quad 1,3 \pm 0,1 [509] [88], [92] [88], [92] [88], [92] [88], [92]$
 $[88], [92] [92]$
 $CdII \quad 2D>/8 \quad 8,3 \pm 0,7 [88], [92]$
 $HeI \quad 33P \quad 34d2 \quad 41P2 \quad 5jZ>2 \quad 6IA \quad 3'II \quad 1.500 \pm 0.005 \quad 1.000 \pm 0.002 \quad 1.0006$
 $\pm 0.002 \quad 1.0012 \pm 0.0020 \quad 1.000 \pm 0.5.0.01 \quad 0.000 \pm 0.5.0.0.01 \pm 0.0.0.01 \quad 165$
 $\pm 0,020 \quad 0,391 \pm 0,020 \quad 0,491 \pm 0,020 \quad 0,5 \pm 0,1 \quad 0,1 [502], [511]$
 $[502], [510] [502], [510] [502] [502] [502] [502]$
 $He4 \quad 53Z> \quad 32P \quad 3f4 \quad 43P \quad 5SP \quad 63P1,0006 \pm 0,002 \quad 1,500 \pm 0,005 \quad 1,25$
 $0,491 \pm 0,02 \quad 0,958 \pm 0,006 \quad 1,67 \pm 0,17 \quad 2,3 \pm 0,17 \pm 5,0 \quad 2,0 \pm 0,005$
 $[510] [511] [511] [511]$

180

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Studiul intervalelor hiperfine ale stărilor excitate optic prezintă un interes deosebit pentru atomii de stare fundamentală $J = 0$ sau $1/2$ *.

Astfel de investigații au fost întreprinse în special pe elementele alcaline, a căror stare fundamentală $2S_{1/2}$ este caracterizată printr-o distribuție a sarcinii simetrică sferică. O astfel de stare nu permite măsurarea cvadropolului nuclear n

Fig. 99. – Montaj experimental pentru investigarea structurii hiperfine prin rezonanță dublă magneto-optică.

S–sursă de lumină; L–lentile; PM– fotomultiplicatoare ; C – curba de rezonanță; P – polarizator; E – S π vector electric de intensitate.

Fig. 100. – Liniile de rezonanță magnetică pentru tranziția hiperfină de stare $73P_{3/2} - Cs133$ [298].

A. schema de niveluri hiperfine de stare $73P_{3/2}$, de Cs; b. rezonanțe între nivelurile hiperfine ale stării $73P_{3/2}$, ale Cs133'.

moment. Metoda magneto-optică a dublei rezonanțe a făcut posibilă determinarea foarte precisă a momentului cvadropolului nuclear din devierea distribuției termenilor de structură hiperfină a stării $2P_{3/2}$ de la regula intervalului. Prin aceeași metodă se poate determina și momentul cvadropolar electric Q pentru elementele de pământuri rare alcaline pentru care starea fundamentală este $1S_0$, prin măsurarea

* Din teoria structurii hiperfine știm că pentru un $J = 0$ sau $-$ stare fundamentală nimic

pot fi găsite despre momentul electric patrupoal nuclear; acest moment se manifestă numai în $J > -$ Stări atomice care au mai multe intervale hiperfine.

APLICAȚII

lăi

intervale de structură hiperfină (care permite calcularea constantei de cuplare magnetică A și a constantei de cuplare cvadrupolară B) a termenului 3Pr. Până acum, metodele optice cu radiofrecvență au fost aplicate la studiul intervalelor hiperfine ale stărilor excitate de tip 2P_{3/2} ale atomilor alcalini [294] – [298] pentru starea 43P1 a Zn67 [299] și pentru starea 53P1 a Cd113. [92].

În sfârșit, observăm că odată cu creșterea intensității câmpului magnetic de radiofrecvență, lățimea liniilor de tranziție de înaltă frecvență crește și, în cazul în care componentele principale încep să se suprapună, apar noi componente care sunt tratate ca tranziții cuantice duble (Fig. 101) [115], [120], [300]. Tabelul 2 prezintă constantele structurii hiperfină și momentele patrulare electrice ale nucleelor determinate prin metodele optice ale spectroscopiei de radiofrecvență.

6.1.1.3. Studiul efectului Stark prin spectroscopie de radiofrecvență

În lucrările de pionierat [34], [60] privind rezonanța dublă magneto-optică, Brossel a subliniat că această metodă poate fi folosită pentru a studia efectul Stark. În studiul rezonanței magnetice a nivelului 63P_j – Hgl, Blamont a suprapus un câmp electric E peste și paralel cu câmpul magnetic H_0 care dă naștere efectului Zeeman, câmpul electric inducând deplasările Stark [237], [301]. Un câmp electric de 70 kV cm⁻¹ a fost aplicat vaporilor de mercur.

Fig. 101. – Rezonanțe ale nivelului 7P₂₃;r al Cs133 [298].

A. $|F = 5| \rightarrow |F=4\rangle$ corespunde la 83 MHz;

IF - $4 > \rightarrow F = 3 >$ corespunde la 66,5 MHz ;

b. $|F = 5 > \rightarrow F = 3 >$ corespunde la $2 \times 74,7$ MHz (tranziție cu două cuantice).

Diagrama subnivelurilor magnetice $|m\rangle$ ale nivelului 63[^] – Hgl este reprodusă în Fig. 102. Când câmpul magnetic acționează singur (Fig. 102 b), cele două spații Zeeman $|0\rangle \rightarrow |1 + \rangle$ și $|0\rangle \rightarrow |-1\rangle$ sunt egale și se observă o singură frecvență de rezonanță (curba I, Fig. 103). Aplicând un câmp electric E paralel cu H_0 , induce aceeași divizare pentru nivelurile $m \geq 1$ și $|m \geq 1\rangle$ și a

una diferită pentru nivelul $|m \geq 0\rangle$ (Fig. 102 c). Astfel, întrucât cele două diviziuni Zeeman $|0\rangle \rightarrow |1 + \rangle$ și $|0\rangle \rightarrow |-1\rangle$ devin inegale, se observă două frecvențe de rezonanță, simetrice față de frecvența Zeeman (curba II, Fig. 103), indicând această înjumătățire în câmpul electric $E = 40$ kV cm⁻¹. Această înjumătățire Stark nu depinde de valoarea H_0 a câmpului magnetic utilizat.

Efectul Stark este proporțional cu pătratul câmpului electric: $\Delta\nu = 2KE^2$. Observarea efectului Stark a nivelului 63P1 – Hgl în cazul izotopilor impari prin

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

rezonanța magnetică și măsurarea acestui efect cu o precizie de 2,5% pentru câmpuri electrice între 10 și 70 kVcm⁻¹, au arătat comportamentul său parabolic. Diferența în împărțirile nivelurilor $|m\rangle = 10\rangle$ și $|m\rangle = \pm 1\rangle$ este $21,3 \pm 0,5$ MHz la 1000 kVcm⁻¹.

Fig. 102. – Deplasarea magneticului Fig. 103. – Efectul Stark pentru subniveluri de nivel într-un câmp electric. 63/41 – HgI [301].

Spunem că constanta Stark este pozitivă dacă prin aplicarea câmpului electric se mărește distanța $|m\rangle = |0\rangle \rightarrow |m\rangle = |1\rangle$ și distanța $|m\rangle = |0\rangle \rightarrow |m\rangle = |1\rangle$ este redus. Atomii din $|m\rangle = |1\rangle$ radiază lumină polarizată circular pe partea dreaptă (σ^+) și cele în starea $|m\rangle = |1\rangle$ radiază lumină polarizată circular pe partea stângă (σ^-), cele două maxime separate de câmpul electric prezentând astfel polarizări circulare opuse atunci când lumina este detectată paralel cu câmpurile. Semnul acestor polarizări determină semnul constantei Stark. Dar observarea experimentală paralelă cu câmpurile este imposibilă, deoarece nu sunt disponibile electrozi transparente la ultraviolete. Din fericire, există o relație teoretică simplă între efectele Stark ale structurii hiperfine pentru izotopii impari și efectele Stark ale izotopilor $I=0$; deci semnul constantei Stark poate fi determinat în alt mod. Pentru acei izotopi $I \neq 0$, când H_0 crește (Back-Goud \rightarrow \rightarrow

efectul smidt) decuplarea progresivă a vectorilor I și J duce la spațierea inegală Z eman și la posibilitatea separării diferitelor rezonanțe. Prin adăugarea câmpului electric E , fiecare rezonanță este deplasată, sensul deplasării depinzând de semnul constantei Stark.

În Fig. 104 cele două rezonanțe

ale mercurului Hg199 stare $F = 3/2$, cu $J = -$ sunt prezentate. Rețineți că pentru σ^+ 2

$\nu_0 = 380$ MHz ($E = 0$) cele două rezonanțe sunt la 275 G și respectiv 270 G, prin aplicarea unui câmp electric, cele două rezonanțe sunt deplasate în direcții opuse, depărtându-se. În aceste condiții, relațiile teoretice arată că constanta Stark

APLICAȚII

183

este negativ. Blamont [237], [301], a studiat aceste relații și a făcut o verificare experimentală detaliată.

Configurația experimentală a lui Blamont este derivată din cea a lui Brossel [60] (Fig. 105). Diferența este că se aplică un câmp electric suplimentar E . Dificultatea de a efectua

Fig. 104. – Efectul Stark pentru nivelul 6^1P_j – Hgl [237]; cazul izotopilor impari.

268 270 272 27k 2⁶ 278 Hz(G)

Fig. 105. – Structura experimentală pentru studiul efectului Stark la nivelul 6^1P_1 – Hgl, prin intermediul dublei rezonanțe magneto-optice [237].

L – lampă de excitație optică; TS–rezonanțe celi; Γ = termostat; G – polarizatoare; /–lentile optice ; PM – fotomultiplicatoare ; RF – circuit de radiofrecvență pentru generarea câmpului H_t .

experimentul constă în producerea unui câmp electric permanent foarte intens într-o regiune a spațiului în care acționează și un câmp magnetic intens de radiofrecvență. Electrodele plane între care se stabilește câmpul electric nu trebuie să fie conductoare de înaltă frecvență, ci să conducă sarcinile. Pentru a face acest lucru, cele două plăci de condensator sunt realizate din pîrex acoperite cu un strat subțire de semiconductor.

184

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

6.1.1.4. Măsurarea secțiunilor transversale de coliziune ale atomilor în stare excitată cu molecule de gaz strânge, ciocnirile conducând la lărgirea unei linii de rezonanță magnetică

Când am prezentat determinarea duratei medii de viață a stării excitate prin metode optice de spectroscopie de radiofrecvență, sa arătat că aceasta este legată de jumătatea lățimii liniilor de rezonanță magnetică. De asemenea, am observat că atunci când atomul părăsește nivelul la rezonanță, acțiunea coerentă a câmpului de radiofrecvență este oprită. În acest fel rezultă o eroare în frecvență care poate fi înțeleasă prin relațiile de incertitudine Heisenberg. Această întrerupere a acțiunii coerente a câmpului de radiofrecvență poate avea și alte motive în afară de trecerea atomului din starea excitată în cea fundamentală. De exemplu, o coliziune a atomilor stării excitate cu moleculele de gaz strânge poate perturba faza funcției de undă a stării excitate atomice, întrerupând coerența rezonanței și conducând la lărgirea unei linii de rezonanță magnetică.

De obicei, se presupune că sistemul final de ciocnire a atomilor excitați cu moleculele de gaz strânge nu are o relație coerentă cu sistemul inițial. Dacă notăm cu t_c timpul mediu dintre ciocniri ($Z = \tau_c$ 2 reprezentând numărul de ciocniri pe unitatea de timp al unui atom excitat), timpul de coerență τ' (timpul în care atomul este încă în starea sa excitat, coliziunile fiind présente) este dat de

Cu alte cuvinte, probabilitatea totală ca atomul să fie în starea sa excitat este egală cu suma probabilităților de tranziție în starea fundamentală prin emisia spontană de lumină și probabilitatea pe unitatea de timp a ciocnirilor între atomii în stare excitată și moleculele de gaz strânge. .

Astfel, efectul coliziunilor poate fi studiat prin adăugarea unui gaz strânger la presiune din ce în ce mai mare în celi de rezonanță care conțin vapori ai elementului investigat. Se măsoară durata medie de viață τ' pentru diferite presiuni ale gazului de strânger. Graficul - față de presiunea gazului de strânger dă o linie dreaptă, deoarece, $\text{acord-}\tau'$

Conform teoriei cinetice [54], este dat numărul Z de ciocniri pe unitatea de timp a unui atom în stare excitată, diametrul coliziunii fiind σ (egal în principiu cu suma razelor partenerilor care se ciocnesc). de

$$Z = \frac{2\pi N_1 N_2 a^2}{2\pi^2 \tau' \cdot \dots}$$

$$\tau_c = \frac{I}{M_1 M_2} \cdot \dots$$

(6,12)

unde și M_2 sunt masele moleculare ale partenerilor care se ciocnesc, iar N_2 sunt numărul de atomi sau molecule pe cm^3 pentru fiecare tip, respectiv, R constanta gazului perfect, T temperatura în $^\circ\text{K}$ și σ secțiunea transversală a mercurului ciocniri atomice excitate cu molecule de gaz strânger.

APLICAȚII

185

Ținând în considerare presiunea gazului p , N este eliminat între (6.12) și $P = NkT$ (6.13)

și primim

$$-L = 1,95 \cdot 10^{19} \sigma' / \dots \quad (6,14)$$

$$\tau_c = \frac{r}{T} \cdot \frac{I}{M_1 M_2} \cdot \dots$$

unde factorul numeric $1,95 \times 10^{19}$ este dat în unități cgs.

Panta dreptei - (Fig. 106) în funcție de p permite calculul τ_c al secțiunii transversale de coliziune.

Fig. 106. - Variația liniei de rezonanță semilățimea nivelului - HgI cu presiunea azotului în celi de rezonanță.

Metoda de determinare a secțiunii transversale pentru ciocnirile atomului excitat - molecule de gaz strânger prin rezonanță dublă a fost dată de Piketty [302] și aplicată studiului secțiunilor transversale de coliziune a izotopilor chiar Hg - gaze nobile. Grossetête [303] a efectuat acest studiu pentru coliziunile de mercur cu alte gaze strângere (H_2 , O_2 , Na), cu o atenție deosebită asupra efectului coliziunilor asupra curbelor de rezonanță magnetică ale izotopilor de mercur. În cazul ciocnirilor izotopilor pari Hg - molecule de gaz strânger, coliziunile induc tranziții între subnivelurile Zeeman, iar pentru izotopii impari Hg - ciocnirile moleculelor de gaz strânger, coliziunile

induc nu numai tranziții între subnivelurile Zeeman, ci și tranziții de la unul. nivel hiperfin la altul.

Structura experimentală este cea concepută de Brossel pentru studiul duratei medii de viață a nivelului $63/\backslash - \text{Hgl}$ [60]. Atomii de mercur sunt excitați de lumină; frecvența câmpului H_y este de 108 MHz și valoarea de rezonanță a lui \mathcal{H}_0 este de 51,4 G. Curbe care reprezintă variația intensității luminii reemise $\lambda\chi + 4 - \lambda^2 3\pi$ în funcție de ff_0 pentru diferite valori ale frecvenței radio. intensitatea câmpului f_{iy} sunt reprezentate grafic.

Atunci când gazul de strânger este absent, curbele sunt de tip Majorana-Brossel, pătratul curbelor de rezonanță semilățime fiind o funcție liniară a

186

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

primim

$(\gamma\hbar! \tau)^2$, adică $(\Delta\omega)^2 = (2\tau-1)^2 [1 + 6,13 (\gamma H\chi \tau)^2]$. Deoarece amplitudinea rezonanței este $B_0 = K----$

$$1+4(\gamma H_1\tau)^2$$

$\mathcal{H}?$ _

$$-\dot{\mathcal{I}}-; [1+4(\gamma H_1\tau)^2]^{23} \quad (6,15)$$

$$\wedge(\gamma\tau)^2$$

\mathcal{H}_e

se obțin : $(\Delta\omega)^2 = [(\gamma//\chi \tau)^2]$ și — =

B_0

Astfel, două linii drepte pot

$$= \wedge K\ddot{\mathcal{I}}^{\tau)^2}].$$

Dacă liniile drepte satisfac ecuațiile anterioare în prezența unui gaz strânger, putem calcula cele două valori ale lui $(\gamma H_1 \tau)^2$ care corespund aceluiași $h\backslash$, din două drepte. Astfel, pentru o presiune fixă, sunt trasate curbele Majorana-Brossel care conduc la durata de viață medie aparentă prin extrapolarea la $\rightarrow 0$. Măsurătorile sunt repetate pentru diferite presiuni și apoi — este trasat în funcție de presiunea gazului de strânger. Calculele sunt calculate după cum se arată mai sus. Calculul pantei drepte — în termeni de presiune a gazului de strânger τ

se realizează prin metoda celor mai mici pătrate (durata de viață medie naturală a nivelului considerat fiind luată ca cunoscută).

Se pot distinge fenomenologic între două tipuri de ciocniri:

a) stingerea coliziunilor care pot fi produse cu probabilitatea $\tau\Gamma_1$. În acest caz (se ia în considerare nivelul 63PL – Hgl), atomii de mercur excitați își transmit energia de excitație către partenerii lor și revin la starea fundamentală (sau la starea metastabilă 63P – Hgl) fără emisie de lumină. Ciocnirile de stingere apar atunci când sunt utilizate gaze de strânger H₂, O₂ sau Na. Astfel de ciocniri nu apar în gazele nobile;

b) ciocniri depolarizante cu probabilitate $\tau\Gamma_1$. În astfel de ciocniri, un atom dintr-un anumit sub-nivel Zeeman $|m\rangle$ din starea 63P_i – Hgl poate, după ciocnirea cu gazul strânger, să fie găsit cu aceeași probabilitate într-unul dintre cele trei sub-niveluri Zeeman: $|+1\rangle$, $|0\rangle$ sau $|-1\rangle$. Deoarece polarizarea luminii prin rezonanță optică depinde de populația sub-nivelurilor Zeeman, coliziunile rezultă într-o depolarizare a liniei optice.

Ciocnirile depolarizante au fost studiate de Keussler [304] și, mai recent, de Olsen și colegii săi [305], [306]. Dacă atomii de mercur sunt excitați cu componenta π a liniei Hgl, λ 2537 Å, ciocnirile apar pentru componenta π

_____ H

a luminii reemise, cu respectarea gradului de polarizare $P =$
----- . De când

+ 3 σ

polarizarea liniei nu este completă în absența coliziunilor ($P_0 < 1$), relația

poate fi folosit la calcularea $\tau\nu$

APLICAȚII

187

Dacă se realizează excitarea în lumină σ , atunci

$$3\alpha \sim 3\pi = P$$

$$2 - P'$$

$$(6,17)$$

acesta este

$$(6,18)$$

Măsurătorile lui P' în funcție de presiunea gazului strânger ne permit să găsim $\tau\chi$ și apoi secțiunea transversală $\pi\sigma_2$ corespunzătoare coliziunilor depolarizante.

c) Ciocniri de defazare produse cu probabilitate Astfel de ciocniri mențin atomul în sub-nivelurile sale Zeeman $|m\rangle$ și nu duc la depolarizarea luminii emise, ci perturbă faza funcției de undă de nivel

excitat. Astfel, coliziunile de defazare participă la scurtarea timpului de coerență și au ca rezultat o lărgire a liniilor de rezonanță optică și magnetică.

În general, dacă sunt prezente tot felul de ciocniri, atunci

$$A = - + -$$

$$\tau_1 \tau \tau_c$$

$$(6,19)$$

Unde

$$(6,20)$$

Există o analogie între τ_x și timpul de relaxare longitudinală a rezonanței magnetice, pe de o parte, și între-----h – (probabilitatea totală de defazare)

$$\tau_1 \tau_2$$

iar timpul de relaxare transversal invers pe de altă parte. Rețineți că $T_1 = T_2$ când coliziunile pur defazate ($\tau_{11} = 0$) sunt absente.

Folosind formalismul matricei de densitate, Piketty-Rives [302] a găsit profilurile liniilor de rezonanță magnetică în prezența ciocnirilor între atomii de mercur în starea 63PX – Hgl și gazele strânge. Calculele sale corespund unui model fenomenologic care nu poate pretinde a reprezenta exact situația fizică. Calculul se desfășoară după cum urmează: se notează matricea de densitate care caracterizează populațiile de nivel 63PX în stare staționară și apoi se evaluează influența diferitelor tipuri de coliziuni asupra acesteia. Prin calculul matricei de densitate p_2 care dă populația $|m\rangle - |0\rangle$ subnivelul Zeeman, intensitatea poate fi determinată, ceea ce este proporțional cu p_2 . Prin urmare

$$\Gamma_1, 1, 3BC -11$$

$$p_2 -I-----1-----$$

$$t \tau_s \tau_2$$

$$N_l$$

$$1. 1$$

$$1$$

$$3m,$$

$$c$$

$$(6,21)$$

"

Tabelul 5

a) Secțiuni transversale de coliziune între atomii de mercur excitați în starea 6 P și atomii sau moleculele de gaz catenar

Gaz străin Metode clasice

Dublă rezonanță magneto-optică

Hg natural Hg202

n?.(Å2) [517]

$\sigma_I(A2)$ [513]4(Å2) [514][515]4(Å2) [304][514]„2 1 cp + cp (Å2)
[304], [514]°b(Å') [305], [306]0q(Å2) [305], [306]2 .2 σ_o + σ_p (Å2)
[305], [306]^(Å2) [302], [303], [516]

El -15.021.412.4012.411.00.0011.012.138.6 ±1

Ne 88.9-35.7-0-13.30.3313.613.147.8 ±2.5 -

Ar -61.562.022.0022.019.90.4420.328.882.9 ±4

Kr -0-33.90.5934.557.4119 ±6

Xe -0-44.51.0345.560.2164.5 ±8

n2 64.851.0-42.20.2742.544.62.0946.739.1-

H3 27.824.5-8.6-9.487.5917.116.1

o2 65.1-19.9-15.121.136.2134.0-

Comentariu: Diferențele dintre rezultatul de la [302], [303] [516] o

of- Secțiune transversală Lorentz

2

Op-secțiune transversală de coliziune de depolarizare

iar cele din [517] sunt legate de stingerea din cauza impurităților.

2

Oq - stingerea coliziunilor secțiune transversală

oj - coliziune cros section

b) Secțiune transversală de coliziune între atomii excitați cu mercur în starea 75 S1! și molecule de azot [621.

- 2,45 ±0,5

c) Secțiuni transversale de coliziune între atomii excitați de Cd în starea 51 P_i și atomi sau molecule de gaz străini [518] și între atomi de mercur excitați în starea 68 P₁ și atomi sau molecule de gaz străini

	Cd natural	Hg
natural		(Å ²)(Å ²)
El	27,5	±331 ±3
Ne	31	±424±3
Ar	77	±864±6
Kr	100	±870 ±7
Xe	120	±678 ±8
H ₂	31	±437±4
n ₂	80	±878±7

190

METODE OPTICE DE RAD'0-FRECVENTV «PECTROSCOPIE

unde λ este probabilitatea totală de excitație optică, N numărul; a atomilor în starea fundamentală și Bc forma funcției Majorana-Brossel. B -, (γR^2 , ($\omega - \omega_0$)² unde în loc de l/τ apare parametrul l/τ ψ - $1/\tau c$.

Din (6.21) efectul coliziunilor la $H_r = 0$, pentru $B = 0$ poate fi calculat:

1

3tj

(6,22)

Dacă coliziunile de stingere ($\tau\beta = \infty$) sunt neglijate, atunci

, $\Lambda\lambda\tau$

$\Phi_2 = -$

(6,23)

$I - 1 > \text{și } | + 1 >$ Populațiile de subnivelul Zeeman sunt

$P_i - P_3$

$_ N\lambda\tau " \iota \quad 1 \quad \tau$

2 $3 \tau + T_i$.

(6,24;

Polarizarea liniei Hg₁ λ 2537 Å va fi

$p, ______ -g^* \cdot ? ______ P_i - P_r ______] ______$

$P_i + P_r \quad 1 + - ______ -$

(6,25)

Acest rezultat era de așteptat, deoarece cotiziile de stingere afectează populațiile din cele trei niveluri în același mod și nu rezultă decât în scăderea intensității luminii.

Pentru $B_c \neq b$ semnalul p nu este proporțional cu B_c . Când $\tau_2 = \tau_0$ (absente coliziuni de defazare), p_2 se obține proporțional cu B_c . Se poate concluziona atunci că nu există ciocniri de defazare între atomii de nivel 63PX – Hgl și gazele strânge (deoarece rezonanța magnetică se lărgeste, dar forma lor este întotdeauna cea a curbelor Majorana-Brossel). Ciocnirile de stingere nu au fost prezente în determinările Piketty-Rives [302] pentru gaze nobile (sau, ținând cont de precizia măsurătorilor, se poate spune că $\tau_2 > 5 \tau_1$). Tabelul 5 prezintă rezultatele obținute în acest caz prin magneto-optic). dublă rezonanță. Rezultatele obținute prin această metodă sunt apoi comparate cu cele obținute prin metode optice pure.

Studiul coliziunilor prin metoda Brossel-Kastler [22] magneto-optică dublă rezonanță are unele avantaje asupra metodelor optice. Se știe că prin însăși natura sa, linia optică are o jumătate de lățime de ordinul 1000 MHz (pentru linia Hgl $\lambda = 2537 \text{ \AA}$) din cauza efectului Doppler-Fizeau. Pentru a observa lărgirea prin coliziune a unei astfel de linii, este necesar să existe o lărgire a

APLICAȚII

19]

de ordinul 100 MHz, adică presiunea gazului strânge ar trebui să fie de ordinul zecilor sau chiar sutelor de mm Hg. Dar la astfel de presiuni nu se mai poate fi sigur că doar gazele nobile în stare atomică participă la fenomenul de coliziune, deoarece un număr mare de molecule diatomice sunt prezente și ciocnirile cu trei corpuri nu pot fi neglijate. La astfel de presiuni sunt prezente și o deplasare a centrului de greutate al liniei și o asimetrie a profilului său. În acest caz, teoria Lorentz simplă nu mai este suficientă pentru a explica profilul liniei.

Sensibilitatea metodei dublei rezonanțe este superioară celei clasice! metode optice, deoarece o presiune strânge a gazului de numai 10-2 mmHg duce la o dublare a semilățimii. Spre deosebire de măsurătorile optice, în măsurătorile de radiofrecvență, lățimea Doppler este de ordinul a 1 Hz pentru o frecvență de tranziție între subnivelele Zeeman de ordinul a 100 MHz și astfel poate fi neglijată în comparație cu lățimea liniei naturale a nivelului de excitație care este de ordinul a 1 MHz.

În metoda dublei rezonanțe se studiază doar efectul coliziunilor asupra nivelului excitat (de exemplu, 63PX – Hgl), deoarece se observă tranziții între subnivelurile Zeeman ale nivelului excitat considerat. Studiul prin metode optice se realizează pe o linie de rezonanță optică, de exemplu tranziția 63PX \rightarrow 6xS0 Hgl în cazul nivelului 63PX – Hgl. Astfel se poate observa rezultatul coliziunilor la nivelul excitat și al solului. Metodele optice nu permit separarea diferitelor

componente hiperfine. Dar metoda magneto-optică a dublei rezonanțe permite studiul separat al izotopilor pare și impar (factorii Landé fiind diferiți pentru diferiți izotopi pari și impari), deoarece rezonanțe apar la valori diferite ale câmpului magnetic în metoda dublei rezonanțe la o frecvență fixă. Condițiile experimentale cu metode optice conduc la o mare varietate de rezultate, iar interpretarea lor este, de asemenea, destul de complicată.

Din studiul ciocnirilor atomilor orientați cu gazele strânge (atomii din stările excitate) se poate stabili următoarele [91]: Secțiunile transversale măsurate sunt egale (în limita erorii experimentale) cu cele obținute pentru depolarizare. secțiune transversală [307]. Lărgirea liniilor de rezonanță, care ilustrează scăderea duratei medii de viață a, de exemplu, nivelul 63PX, se datorează apoi transferului de la un subnivel Zeeman la altul ($|m\rangle \rightarrow |m'\rangle$). Transferul populației la alte niveluri de electroni poate fi neglijat pentru gazele nobile și nu este de mare importanță pentru H₂, O₂, N₂. Secțiunile transversale σ_2 măsurate sunt de aproximativ aceeași valoare ca secțiunile transversale cinetice sau cu siguranță mai mari. Determinarea prin efectul Hanle dă rezultate comparabile cu cele obținute în experimentul cu dublă rezonanță magneto-optică.

Este evident că în prezent studiul relaxării nivelului excitat este foarte incomplet, deoarece metodele tranzitorii sunt în mare parte inaplicabile în acest caz: duratele medii de viață ale I0-7-urilor sunt prea scurte pentru a permite experimentarea ușoară. Astfel de ciocniri sunt de obicei ciocniri puternice, deorientările producându-se cu o probabilitate apreciabilă la fiecare ciocnire. Originea interacțiunilor de deorientare pare să fi fost rezolvată de Byron [308], care a presupus că deorientarea se datorează interacțiunilor electrostatice dintre doi atomi care se ciocnesc. Cu această ipoteză, au fost calculate secțiuni transversale pentru atomi în starea 63⁻ Hgl și diferite gaze nobile. Valorile teoretice sunt în concordanță cu rezultatele experimentale.

192

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

6.1.1.5. Obținerea unor linii de rezonanță magnetică foarte ascuțite de către fenomenul de difuzie coerentă multiplă a fotonului

a) Rezultate experimentale. Înainte de a descoperi metoda magneto-optică a dublei rezonanțe, au fost utilizate diverse alte metode [54] pentru a măsura durata medie de viață a nivelului 63⁻ Hgl. De exemplu, unele determinări au măsurat coeficienții de absorbție sau au folosit dispersia la marginea unei linii de absorbție. O altă tehnică este cea a lui Garrett [309] care măsoară timpul de reemisie al liniei Hgl $\lambda = 2536 \text{ \AA}$ după excitarea cu un impuls de electroni foarte scurt. Tehnica lui Garrett este delicată, dar interesantă datorită rezultatelor sale. De exemplu, această metodă arată că valoarea medie a duratei de viață a nivelului 63PX – Hgl depinde de tensiunea vaporilor, cu excepția presiunilor foarte scăzute. În sfârșit, metoda Hanle [199], [310] a arătat și că T_e depinde de tensiunea vaporilor. Teoria efectului Hanle a fost dezvoltată de Weisskopf [213], care a arătat că

pentru un astfel de experiment gradul de polarizare a luminii reemise este

$$= 100 \frac{1}{1 + (2\gamma\tau)^2},$$

$$(6,26)$$

Fig. 107. – Diagrama bloc a unui experiment pentru obținerea fenomenului de difuzie multiplă coerent.

unde γ este raportul giromagnetic al stării 63P1 – Hgl și τ durata medie de viață a acestei stări.

Experimentul se desfășoară după cum urmează: vaporii din celi de rezonanță care se află la 0 (Fig. 107) într-un câmp magnetic H_x îndreptat spre observator sunt excitați cu linia Hgl λ 2537 Å, polarizați de-a lungul axei z și propagați de-a lungul axei z . axa y . Lumina reemisă este polarizată liniar de-a lungul axei z dacă $H_x = 0$; pentru creșterea H_x , lumina reemisă se polarizează eliptic cu axa majoră rotindu-se în jurul H_x în sensul curentului de magnetizare. Măsurătorile lui P permit evaluarea lui τ .

Toate metodele clasice menționate mai sus au condus la valori medii ale duratei de viață ale nivelului 63PX – Hgl între $0,9 \times 10^{-7}$ și $1,26 \times 10^{-7}$ sec. Prin metoda dublei rezonanțe magneto-optice, Brossel a obținut $T_e = 1,55 \times 10^{-7}$ s. Efectuând experimente de tip Brossel pentru durata medie de viață a nivelului 63PX – Hgl sau chiar izotopilor de mercur, Blamont [69], [237], [311] a observat următoarele: profilele liniilor de rezonanță magnetică se potrivesc destul de bine cu Majorana-Brossel. curbe [34], [60], dar valoarea numerică a constantei T_e diferă apreciabil de valoarea lui Brossel [60]. Se observă astfel lărgirea liniei de rezonanță magnetică

APLICAȚII

193

prin efectuarea de experimente cu dublă rezonanță la temperaturi scăzute. S-a observat că parametrul T_2 măsurat prin experimente cu dublă rezonanță nu a fost durata medie de viață a nivelului 63Pr - Hgl și a fost început un studiu sistematic. Parametrul T_2 a fost numit timp de coerență și toate studiile au avut ca scop clarificarea semnificației sale fizice.

– Influența dimensiunilor de rezonanță celi. La o anumită temperatură (o tensiune de vaporii dată) s-a observat că cu cât dimensiunile celiului erau mai mari, cu atât liniile de rezonanță magnetică observate erau mai clare; de exemplu, $T_2 = 1,42 \times 10^{-7}$ s pentru un celi de $2 \text{ tfx} 20 \times 4$ mm și $1,72 \times 10^{-7}$ s pentru un celi de $35 \times 40 \times 7$ mm. Acest efect este general.

– Influența temperaturii (tensiunea vaporilor). Din măsurători pe un ansamblu de izotopi chiar de mercur [69], [237], [311] s-a obținut o dependență puternică a T_2 de temperatură. Liniile de rezonanță ale

căror semilățimi depind de temperatură sunt reprezentate grafic în Fig. 108 și variația temperaturii lui T_e este reprezentată în Fig. 109; rețineți că sub -20°C , T_e este același pentru toți izotopii pari și pentru nivelurile hiperfine ale izotopilor impari de mercur. Această valoare a lui $T_e = 1,18 \times 10^{-7}$ s corespunde duratei medii de viață a nivelului 63PX – Hgl.

– Influența abundenței izotopice. Curbele de rezonanță au fost obținute din măsurători ale mercurului natural și din măsurători efectuate pe fiecare izotop și prin excitare selectivă cu izotopi pari (Hg198, Hg200 sau Hg202); fiecare curbă se potrivea cu formulele Majorana-Brossel, dar linia de rezonanță cea mai clară corespundea celui mai abundent izotop (Hg202); sub 25°C , pentru celi utilizați, T_e este același pentru toți izotopii pari și pentru nivelurile hiperfine ale izotopilor impari și valoarea sa este de $1,18 \times 10^{-7}$ sec.

– Influența sursei. Valorile T_e depind de caracteristicile sursei de lumină. Astfel, o sursă naturală de mercur cu caracteristici de emisie de linie largă a condus la un $T_e = 1,65 \times 10^{-7}$ s, în timp ce o sursă de emisie de linie îngustă a dat un $T_e = 1,80 \times 10^{-7}$ s (celul a fost umplut cu mercur natural). Acest lucru este explicat de faptul că sursa de linie îngustă favorizează excitarea izotopilor mai abundenți (Hg202 și Hg200). Acest efect este o consecință a celui descris la punctul (c). La temperaturi scăzute efectul descris dispare. Concluzia este că metoda magneto-optică cu dublă rezonanță măsoară un timp de coerență T_2 mai mare decât τ și tinde către durata medie de viață τ a nivelului la tensiune scăzută de vapori.

Explicăm acum originea situației paradoxale că, în anumite condiții, se observă linii de rezonanță mai ascuțite decât lățimea liniei naturale a nivelului. Din multe motive evidențiate în cele ce urmează, efectele menționate mai sus au fost atribuite împrăstierii multiple a luminii [54], [312]. Deoarece captarea și depolarizarea liniei de rezonanță se datorează și împrăstierii multiple, o teorie coerentă ar trebui să ofere o relație între cele două fenomene observate și cele observate în experimentele de dublă rezonanță magneto-optice, raportate la timpul de coerență T_e .

b) Imprăstierea multiplă. Un atom pe care l-am excitat cu linia Hgl λ 2537 Å, de exemplu, emite un foton de rezonanță optică. Acest foton de rezonanță optică fie ajunge la observator (pentru împrăstiere simplă), fie este absorbit de atomul II, care la rândul său emite un alt foton (împrăstiere dublă) și așa mai departe, fenomenul general fiind cel al împrăstierii multiple. În cele ce urmează notăm cu x raportul dintre numărul proceselor de ordin ($\ll + 1$) și r .

194

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Fig. 108. – Liniile de rezonanță magnetică de nivelul 63Pr – Hgl în prezența difuziei multiple coerente [69].

Fig. 109. – Dependența duratei medii de viață a nivelului 63Px – Hgl de numărul de atomi din celi de rezonanță, pentru diferiți izotopi de mercur [69].

APLICAȚII

195

Dacă vaporii de mercur sunt excitați de impulsuri optice sau de electroni foarte scurte, intensitatea luminii reemisă la rezonanța optică satisface legea

i

$$I = I_0 e^{-\gamma t}, \quad (6,27)$$

care este diferită de legea exponențială

$$I = I_0 e^{-\gamma t}$$

$$I = I_0 e^{-\gamma t} \quad (6,28)$$

unde τ' este de ordinul celui mai mare τ ; și constituie timpul de captare. Cu cât ordinul împrăstierii este mai mare, cu atât τ' este mai mare în comparație cu τ . În măsurătorile lui Garrett, τ' tinde spre τ pentru tensiuni de vaporii foarte scăzute.

De foarte mult timp, fenomenul de depolarizare a liniei Hg λ 2537 Å a fost atribuit ciocnirilor dintre atomi de mercur. Acest fenomen a fost atribuit și împrăstierii multiple a luminii, deoarece studiile detaliate asupra gradului de polarizare depind puternic de aparat (condițiile geometrice de iluminare și detecție), iar comportamentul diferitelor componente sunt independente (deoarece toate gradele de polarizare pentru măsurători). În mercurul natural se află pe aceeași curbă dacă este reprezentat grafic în funcție de numărul de atomi care participă în fiecare caz la rezonanța optică). Dar acestea sunt caracteristici multiple de împrăstiere, adică procesele care determină depolarizarea liniei de rezonanță optică sunt independente de abundența celorlalți izotopi și depind doar de izotopul investigat și de propriul foton.

În sfârșit, pentru a stabili originea timpului de coerență T_c , deducem din observațiile experimentale menționate mai sus că, cu cât este mai importantă împrăstierea multiplă, cu atât linia de rezonanță magnetică este mai clară (T_c este mai mare). Măsurând timpul de coerență pentru diferiți izotopi, ^{200}Te etc., și reprezentând rezultatele obținute în funcție de numărul de atomi de împrăstiere N etc., vedem că toate punctele se află pe aceeași curbă care corespunde și celui obținut cu aceiași celi (în aceleași condiții de iluminare și detecție) umplute cu unul din izotopii pari puri. Aceasta înseamnă că putem discuta despre procese independente de alți izotopi luând în considerare doar izotopul considerat și propriul foton. Există două astfel de procese: coliziunile Holtsmark (coliziuni mercur-mercur între atomi identici [54], [71]) și împrăstierea multiplă.

Ciocnirile Holtsmark [316] dintre un atom excitat și un atom de stare fundamentală duc la secțiuni transversale enorme de coliziuni. Astfel de ciocniri induc depolarizarea liniei de rezonanță și scurtează durata medie de viață a nivelului $6^3\text{P}_1\text{-HgI}$, prin lărgirea liniei de rezonanță

(acest lucru se poate observa la presiuni mari de vapori). Împrăștierea multiplă este astfel lăsată ca un fenomen care duce la o creștere a timpului de coerență T_e . Pentru cazul simplu de dublă împrăștiere în care excitația trece de la atomul I la atomul II într-un experiment de rezonanță magnetică, atomul I excitat în starea $I 0 >$ este adus de câmpul de radiofrecvență ω într-o suprapunere de state

$$|Ti(0> = C_1(t)|l > + C_0(t)|0> + C_{-1}(t)|-l> \quad (6,29)$$

unde subnivelurile magnetice ale nivelului $6P_1 - HgI$ sunt $| + 1 >$, $| 0 >$ și $| - 1 >$.

196

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Dacă atomul I își pierde excitația după un timp t de ordinul lui τ , iar acesta trece la atomul II, problema este doar de a cunoaște funcția de undă a atomului II. Pot exista două situații:

– Imprăștiere multiplă incoerentă. Atomul II este adus într-una din stările pure $I + 1 >$, $I 0 >$, $I - 1 >$, cu probabilități $| Q (/) |^2$, $C_0(t)^2$ sau $| C_{-1}(t) |^2$, ponderat de factorii unghiulari ai radiațiilor σ și π , în funcție de pozițiile relative ale atomilor I și II.

Se constată că o astfel de împrăștiere incoerentă este depolarizantă și crește timpul de captare. Variațiile gradului de polarizare nu pot fi explicate în termeni de împrăștiere multiplă incoerentă decât atunci când distanța dintre subnivelurile Zeeman ale stării excitate este mare în comparație cu lățimea naturală Γ . În câmpurile slabe ($H_0 \rightarrow 0$), folosind acest model, nu se poate prevedea comportamentul efectului Hanle sub acțiunea împrăștierii multiple.

În plus, se poate arăta într-o formă generală că la un anumit câmp de radiofrecvență dat H_{rf} împrăștierea multiplă incoerentă lărgeste liniile de rezonanță, iar profilul liniei nu mai corespunde cu cel dat de ecuația Majorana-Brossel. Dar astfel de fapte contrazic rezultatele experimentale despre T_e .

– Răstirea multiplă coerentă. Când excitațiile care au lăsat atomul aduc atomul II într-o suprapunere liniară a stărilor

$|\psi(t)> = c_0|0> + c_1|1> + c_{-1}|-1>$, (6.30)) unde fazele și mărimile coeficienților $C(t)$ sunt determinate de coeficienții $C(t)$ iar prin pozițiile relative ale atomilor I și II, spunem că se obține o împrăștiere coerentă. De remarcat din exemplul următor că împrăștierea coerentă poate reduce considerabil jumătatea lățimii liniilor de rezonanță magnetică [317].

Să presupunem că, la un moment dat, atomii I și II se termină într-o poziție cu $C_0(t) = C_r(t)$, $C_1(t) = C_0(i)$ și $C_{-1}(t) = C_{-r}(t)$; apoi, într-o oarecare măsură, cei doi atomi își schimbă funcțiile de undă. Este evident că evoluția în timp a lui $T_n(0)$ ar fi identică cu cea a lui $T_j(z)$ dacă excitația nu ar fi părăsit niciodată atomul I. Dar în

această situație acțiunea coerentă a câmpului de radiofrecvență se întinde pe un interval T_e de ordinul lui $2\tau'$.

Într-un număr de experimente, unele dintre ordinele de împrăștiere au fost izolate sau suprimate. Astfel, într-un celi foarte mare, iluminarea a fost efectuată la un anumit nivel și detectarea la altul pentru a preveni detectarea simplă împrăștiere. Au fost respectate toate ordinele de împrăștiere, cu excepția împrăștierii simple. Într-un alt experiment [318], atomii I și II se aflau în două celule diferite, tensiunea de vapori fiind aleasă astfel încât ambii atomi să prezinte doar o simplă împrăștiere. Dubla împrăștiere este astfel izolată. Ca și în primul experiment, profilele liniilor sunt modificate conform teoriei împrăștierii coerente.

În sfârșit, într-un experiment calitativ, între celulele I și II a fost introdusă o placă cristalină care a permis variația fazei relative a coeficienților $C_i(t)$, $C_o(t)$ și $C'_i(z)$ (un experiment de contrastul de fază asupra funcției de undă). Profilul liniei a fost complet modificat.

Semnificația fizică a proprietăților de coerență ale împrăștierii multiple este simplă. Un atom în starea $|\Psi(z)\rangle = Q(z)|1\rangle + C_o(i)|0\rangle + C_j(t)|1\rangle$ emite un foton într-o stare de polarizare coerentă, adică poartă un trans-

• APLICAȚII

J 97

moment unghiular invers care la absorbție este transferat atomului II. În acest fel un stat $|\Psi_\pi(t)\rangle = (|1\rangle + C_o(t)|0\rangle + (|1\rangle - 1\rangle$ este creat

care este o suprapunere liniară a statelor fundamentale. Astfel, împrăștierea coerentă multiplă reintroduce o parte din coerența globală a stării excitate în vapori, aceasta dispărând acum din starea excitată cu o constantă de timp $T_e > \tau$. Pentru procesul simplu de împrăștiere, coerența globală a stării excitate dispare deoarece emisia spontană are loc cu o constantă de timp egală cu τ .

Barrat a elaborat teoria împrăștierii coerente multiple folosind teoria câmpului cuantic. Consecințele cantitative ale acestei teorii au fost verificate experimental de Barraï, Brosse și colab. Calculele lui Barrat pot fi aplicate la mercur, adică la o tranziție optică între nivelul solului $J = 0$ și nivelul excitat $J = 1$. Aceste calcule sunt corecte și pentru orice tranziție optică între două niveluri de momente unghiulare arbitrare (care corespund la momentele unghiulare 1 și F din calcul) cu condiția ca linia corespunzătoare să fie bine izolată în spectru.

În această teorie, Barraï [71] rezolvă ecuațiile de evoluție pentru amplitudinile de probabilitate ale stării excitate prin aproximări succesive în raport cu termenii de cuplare reprezentând împrăștierea multiplă. Aproximațiile geometrice permit însumarea seriei rezultate și exprimarea rezultatelor în funcție de probabilitatea, x , ca un foton emis de unul dintre atomii de N să fie absorbit de altul înainte de a

părăsi celi de rezonanță. Din calculele sale, Barraï a ajuns la următoarele concluzii:

– când sunt luate în considerare toate ordinele de împrăștiere, forma liniei de rezonanță magnetică este cea dată de ecuația Majorana-Brossel. Astfel, curbele de rezonanță experimentale sunt în acord cu ecuația Majorana-Brossel; în plus, dacă sunt prezenți mai mulți izotopi, familia de curbe observată este suma familiilor referitoare la diferiți izotopi (adică cu T_e diferit). Este imposibil să distingem între o familie sum și o familie unică Majorana-Brossel.

– timpul de coerență este dat de

$$T_e(x) = \frac{1}{a} \left(1 - \frac{1}{1 + (2\omega_0 T_e)^2} \right), \quad (6.31)$$

unde $a = a(Z, F)$.

Metoda rezonanței magnetice a lui Brossel [60] sau metoda depolarizării magnetice a lui Hanle [199] permit, în aceleași condiții, măsurarea aceluiași timp de coerență. La presiuni scăzute de vapori, $x > 0$ și $F \rightarrow 0$, N fiind foarte mic;

– expresiile gradelor de polarizare p_σ și p_π într-un câmp magnetic puternic și în absența câmpului de radiofrecvență iau valori în funcție de 1 și F . De exemplu, pentru izotopi pari ($J = 0$, $F - J = 1$) se obțin valorile

$$p_n = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{1 + (2\omega_0 T_e)^2} \right) \quad (6.32)$$

$$p_\pi = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{1 + (2\omega_0 T_e)^2} \right)$$

$$p_\sigma = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1 + (2\omega_0 T_e)^2} \right)$$

Prin eliminarea x din (6.31) și (6.32), se poate obține fie $T_e(F_0)$ sau $T_e(F_\pi)$ care sunt comparate cu datele experimentale, acordul cu experimentul fiind excelent;

198

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

– timpul de captare a radiației este determinat și din teoria lui Barrat; se obține

$$(6.33)$$

Deoarece $x < 1$, concluzia este că $\tau' > \tau$, care este de acord cu rezultatele experimentale. Când $x \rightarrow 1$, $\tau' \rightarrow \infty$ (fotonii nu mai pot părăsi celi);

– Expresia lui Barrat pentru gradul de polarizare în metoda Hanle agrée cu ecuația clasică Weisskopf-Breit [212], [213]

$$p = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{1 + (2\omega_0 T_e)^2} \right), \quad (6.34)$$

$$1 + (2\omega_0 T_e)^2$$

unde T a fost introdus în loc de τ . Astfel, teoria indică faptul că timpul de coerență din experimentul lui Hanle este identic cu cel măsurat în experimentele cu dublă rezonanță.

De fapt, conform lui Brossel, experimentul cu dublă rezonanță în teren

$H_0 = -\gamma \hbar \omega_0$ când câmpul rotativ este la frecvența de rezonanță $\omega = \omega_0$, este

ce vede observatorul din cadrul fix de referință atunci când experimentul Hanle despre câmp este efectuat în cadrul rotativ de referință. Câmpul efectiv în cadrul rotativ este zero, iar în acest cadru de referință atomul vede câmpul H_v . Intensitatea luminii σ reemisă este apoi dată de ecuația

$$\sigma = \sigma_0 / (1 + (2\gamma H \tau)^2)$$

$$V_{\text{H}} = \gamma \hbar H$$

$$1 + (2\gamma H \tau)^2$$

$$(6,35)$$

$$(H \tau)$$

unde $H_x = H_l f$, adică $3\sigma = a \cdot$ Această ultimă expresie poate fi

$1 + (2\gamma H \tau)^2$ obținut din ecuația Majorana-Brossel la rezonanță.

Pentru observatorul imobil emisia are loc la frecvențele $\Omega \pm \omega_0$ (Ω fiind frecvența liniei optice). Considerăm aici componentele σ care dau bătăi luminoase la frecvența $2\omega_0$ (Seria bătăi optice [64] – [66]).

Rezultatul final al calculului lui Barrat [71] poate fi dat în formular

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \rho = [H, \rho] - \frac{1}{2} \{p, \rho\} + \frac{1}{2} \langle p \rangle \rho - \frac{1}{2} \rho \langle p \rangle \quad (6,36)$$

$$dt \quad \tau \quad J \quad 2F + 1$$

unde p reprezintă matricea densității stării atomice excitate, H Hamiltonianul atomic, F momentul unghiular total al stării excitate, $\langle \dots \rangle$ matricea unitară de ordinul $2F + 1$ și o constantă pozitivă reală care este mai mică decât unitatea.

Termenul $-p$, care reprezintă partea coerentă a împrăstierii multiple,

nu mai dispăre cu constanta de timp τ , ci are un timp de amortizare $T_e = \frac{1}{\gamma}$ ■

$1 - \alpha \chi_0$ Mont [319] a dezvoltat teoria împrăstierii multiple ținând cont de unele efecte ale dispersiei de vapori. În acest caz, coerența datorată multiplelor

APLICAȚII

împrăștierea nu mai este în fază cu coerența inițială. Constanta de timp care caracterizează dispariția coerenței este de fapt de forma $T_e + i$. Momentul transversal reintrodus în atomi nu mai este paralel cu momentul transversal generator al acestuia. Deci, frecvența aparentă a rezonanței magnetice stării excitate pare deplasată. Acest efect a fost calculat de Omont [319]; este un efect foarte slab și sunt necesare aproximări. Observațiile oferă o bună confirmare cantitativă (semn, ordin de mărime) a evaluărilor teoretice. Valoarea O_{mont} a factorului Landé al nivelului 6 – Hgl (chiar izotopi) atunci când difuzie multiplă

este absent este $g = 1,4961 \pm 0,0001$. Acest lucru este în acord excelent cu măsurătorile lui Dodd [320] și Hirsch [321].

Omont [322] a mai arătat, atât teoretic cât și experimental, că relaxarea datorată împrăstierii multiple coerente nu este aceeași pentru orientarea și pentru alinierea stării excitate a unui atom.

6.1.2. Metoda de pompare optică

6.1.2.1. Rezonanța magnetică electronică și nucleară a statelor fundamentale

→

Am subliniat mai sus că, pentru un câmp magnetic H_0 dat (de valoare absolută relativ mică), subnivelurile magnetice sunt separate echidistant prin $\Delta E = \gamma \hbar H_0$. Rezonanța magnetică corespunde tranzițiilor între niveluri vecine (regula selecției $|\Delta m| = 1$) și au frecvența $\omega = \gamma H_0$. Această frecvență de tranziție cuantică este egală cu cea a frecvenței de precesiune Larmor, adică frecvența de rotație a giroscopului atomic în jurul câmpului magnetic.

Rețineți că, pentru $\gamma > 0$, energia de nivel crește odată cu descreșterea m ; dacă $\gamma < 0$, energia de nivel crește odată cu creșterea m . Prin urmare, aceasta este o regulă de polarizare. Sensul de rotație (sensul precesiei Larmor) este legat de semnul lui γ : pentru $\gamma > 0$, sau $\Delta m = -1$ în emisie, sensul de rotație este opus celui al curentului de magnetizare care generează H_0 , și dacă $\gamma < 0$ sau $\Delta m = -1$ în emisie, sensul de rotație este sensul curentului de magnetizare.

Momentul magnetic al unui atom este de obicei exprimat în termeni de magneton Bohr,

$$\mu = -g \mu_B J / \hbar \quad (6-37)$$

Deoarece $\mu = \gamma \hbar J$, unde $\gamma = g e / 2m$, se obține $\gamma = -g e / 2m$. Se constată că proiecția maximă a momentului magnetic al învelișului de electroni pe direcția câmpului extern H_0 este

$$\mu_J = \mu J = -g \mu_B J / \hbar \quad (6-38)$$

$$J(J+1)$$

Pentru nuclee, momentul magnetic este dat de

$$\mu_l = g_l \mu_B \quad (6,39)$$

$$2C > n$$

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

unde $\mu_N = e\hbar/2m_p$ este magnetonul nuclear și $g = g_e/2$. Valoarea maximă tabuată a momentului nuclear corespunde proiecției sale maxime pe axa câmpului extern:

$$\mu' = \mu - 1 \cdot - = g I \mu_B \quad (6,40)$$

$$V/(+ 1)$$

și este dat în μ_B units.

Discuția de mai sus poate fi aplicată și rezonanței electronice paramagnetice și rezonanței magnetice nucleare (este suficient aici să înlocuim J cu I și μ_B cu μ_N , sau invers). Cu toate acestea, ordinul de mărime al raportului giromagnetic γ este foarte diferit pentru cele două cazuri.

Pentru rezonanța electronilor, factorul Lande g este dat de o relație simplă în funcție de numerele cuantice L , S și J care caracterizează un nivel de energie atomică. De exemplu, pentru un nivel singlet ($S = 0$, $J = L$) factorul Landé este

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)}$$

$$2J(J+1)$$

și $p) = -7\mu_B$, unde $\mu_B = 9,2736 \times 10^{-24} \text{ JG}^{-1}$; $\mu_N = 1,836 \times 10^{-27} \text{ JG}^{-1}$ și pentru

$$2 \pi$$

$$= g \mu_B, \nu_0 = 1,4 \text{ MHz}.$$

Dacă paramagnetismul nivelului de energie atomică se datorează doar spinurilor electronilor, fără contribuție orbitală ($L = 0$), atunci rezultă că $g = 2$ și apoi ν_0

2,8 MHz, pentru $H_0 = g \mu_B / h$. Pentru rezonanța nucleară a unui nucleu ideal de spin $I = 1/2$ și moment magnetic $\mu_N = 5,04293 \times 10^{-27} \text{ JG}^{-1}$, se are—
 $\nu_0 = 0,76 \times 2 \pi$

$\times 10^3$. Atunci pentru un câmp $H_0 = g \mu_B / h$, $\nu_0 = 760 \text{ Hz}$.

Pentru a obține linia de rezonanță a stării fundamentale atomice, ca în cazul nivelurilor excitate atomice, fie se menține constant H_0 și se variază frecvența ν a câmpului magnetic de radiofrecvență, fie se menține constantă frecvența ν ($\nu = \nu_0$) și H_0 este variat. Din punct de vedere experimental, ultima posibilitate este preferabilă

Din determinarea valorii exacte de rezonanță centrală și din cunoașterea precisă a frecvenței câmpului magnetic 7715 se poate obține raportul giromagnetic și apoi factorul Landé al nivelului. Se calculează fie momentul magnetic atomic (pentru rezonanța electronică), fie momentul magnetic nuclear (pentru rezonanța nucleară). Tabelul 6 prezintă factorii Landé și momentele magnetice obținute din experimentele de rezonanță magnetică prin utilizarea pomparii optice.

La Ecole Normale Supérieure din Paris, Cohen-Tannoudji et al. au studiat amănunțit interacțiunile legate de emisia și absorbția virtuală a fotonilor cu frecvență radio de către un atom care induce noi rezonanțe ale căror caracteristici nu sunt distincte de rezonanțe cuantice multiple. Când este aproape de $H_0 = 0$, atomul este plasat într-un câmp magnetic de radiofrecvență nerezonant și se observă o alterare a factorului Landé atomic [323] (Fig. 110). Explicația acestor fenomene poate fi obținută prin studierea diagramelor energetice ale sistemului global de atom plus fotoni de radiofrecvență [324]. Această variație a factorului Landé g ,

APLICAȚII

201

prezis teoretic și demonstrat experimental de Cohen-Tannoudji și Haroche pentru $Hg199$ [324] (Fig. 110), poate fi observat în felul următor: întrucât factorul Landé g al atomului determină împărțirea nivelurilor Zeeman printr-un câmp de rezonanță magnetică, se poate măsura prin metoda Hanle [199].

Fig. 110. – Factorul Landé de nivel $63P_1$ – $Hg1$ în funcție de intensitatea câmpului magnetic H_r .

Fig. 112. – Curbele Hanle într-un câmp magnetic alternant perpendicular pe H_0 [324].

Fig. 111. – Crearea și anihilarea unui moment magnetic transversal într-un sistem atomic, prin intermediul excitației optice.

10 M_0 H_0 (mG)

b

Astfel [325], prin excitație optică, se creează un moment magnetic transversal (Fig. 111a) și se observă decăderea acestuia, aceasta în funcție de câmpul magnetic H_0 perpendicular pe fasciculul luminos F . Semnalul optic care măsoară momentul transversal M_t scade, ca o funcție a lui H_0 , după cum urmează:

$M = M_0$

(. 0

π J

(6,41)

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

unde τ este timpul de relaxare pentru nivelurile solului (sau durata medie de viață pentru nivelurile excitate).

$M = -M_n$ se observă pentru

2

$$D_{\lambda 0} = -\frac{1}{2} = \frac{1}{2} \cdot (6,42)$$

$$\frac{1}{2} \mu_B \tau g$$

Când un câmp alternant $\cos \omega t$, perpendicular pe H_0 (Fig. 1116), acționează asupra atomilor în timp ce curba lor Hanle este trasată, curba Hanle se lărgeste și factorul g scade. Pentru creșterea H_r , curbele Hanle devin infinit lărgite și factorul Landé se apropie de zero (Fig. 112). Continuând să crească H_x , curbele Hanle devin din nou ascuțite (Fig. 1126) și factorul g își schimbă semnul, având o magnitudine absolută diferită de zero și așa mai departe. Acesta este un efect legat de tranzițiile virtuale.

În concluzie, pentru atomii dintr-un câmp magnetic static H_0 , factorul Landé al unui nivel atomic poate fi puternic afectat dacă un câmp magnetic de radiofrecvență puternic polarizat liniar $H_y \cos \omega t$ este aplicat. Într-adevăr, în aceste condiții, nu se observă momentul magnetic al atomului gol, ci al unui atom îmbrăcat de fotonii de radiofrecvență. Ca urmare, subnivelurile energetice ale atomului din câmpul H_0 sunt modificate și factorul Landé g este puternic modificat și atinge o valoare g_t exprimată în termeni de g_0 ca

$$= \frac{J_0(x)}{x} \quad (6,43)$$

unde J_0 este funcția Bessel de ordinul zero. Conform acestei ecuații, momentul magnetic al atomului îmbrăcat este zero atunci când amplitudinea câmpului magnetic de radiofrecvență este astfel încât raportul $x = \frac{\mu_B H_y}{\hbar \omega}$ corespunde cu $J_0 = 0$.

În sfârșit, observăm că toate proprietățile legate de paramagnetismul la nivel atomic sunt de fapt modificate atunci când atomul este îmbrăcat de fotonii câmpului de radiofrecvență.

Fig. 113. – Posibilitatea transferului de moment magnetic transversal între doi atomi alcalini îmbrăcați (în prezența fotonilor de radiofrecvență) [326].

Pe lângă experimentul de Încrucișare a nivelurilor atomice în câmp zero care a produs Fig. 110, se pot cita ciocnirile de schimb care, în anumite condiții, duc la transferul de moment transversal între două metale alcaline. Deoarece frecvențele Larmor sunt diferite pentru două metale alcaline diferite A și B (cu factori Landé g_A , g_B ai statelor fundamentale), în general nu își pot transfera transversala

APLICAȚII

moment unghiular prin ciocniri de schimb. Cu toate acestea, cele două frecvențe pot fi egalate de un câmp magnetic de radiofrecvență de amplitudine adecvată, atunci când factorii Landé g_A , g_B ai atomilor îmbrăcați sunt egali (Fig. 113). Atunci va fi posibil transferul momentului transversal prin ciocniri de schimb între cei doi atomi îmbrăcați. Un astfel de experiment poate fi de așteptat în viitor [326].

6.1.2.2. Măsurarea precisă a electronului și a momentului magnetic nuclear pentru izotopii impari de mercur și cadmiu

Au fost propuse diferite metode pentru măsurarea directă a momentului magnetic al spinului electronului [327], [328]. Dehmlet [176] a propus o metodă în care atomii alcalini, orientați prin pompă optică, își transmit orientarea către electroni liberi neorientați de viteze termice. Astfel, spinii electronilor sunt orientați printr-o primă ciocnire în timpul căreia își schimbă momentele unghiulare cu atomii orientați optic ai metalicelor alcaline. Rezonanța spinului modifică starea de orientare a spinării. În timpul unei a doua ciocniri de schimb, electronii transmit starea lor de orientare atomilor. Starea de orientare a atomilor alcalini este detectată prin tehnici optice. Atomii orientați absorb mai puțină lumină de rezonanță decât cei neorientați. În acest fel, s-a obținut o precizie de 3×10^{-5} la determinarea factorului Landé al spinilor electronilor, g_e , în timp ce precizia în alte metode a fost de 5×10^{-5} [329]. Principiul metodei și configurația experimentală sunt descrise pe larg de Dehmlet [330]. În această lucrare sunt studiate ecuațiile care descriu interdependența orientării atom-electron și se arată că ele sunt analoge cu ecuațiile unui circuit RC. Din această analiză putem evalua secțiunea transversală σ_{CS} pentru schimbul de spin, pornind de la semnalele intensităților luminoase măsurate. Pentru atomii de Na, o limită inferioară se găsește experimental acs $> 2,3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, în acord cu o π h- teoretică.

limita superioară $g_{CS} = \dots = 2,3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ (Te fiind temperatura de electron-

3 m K Te

perature).

Există cazuri limitative când secțiunea transversală de schimb scade rapid pentru creșterea energiei electronilor E . Astfel, secțiunea transversală scade mai întâi cu E^{-1} și chiar mai rapid pentru E care se apropie de intervalul singlet-triplet al stărilor alcaline legate de ioni negativi care se presupune că există în vecinătatea energiei de legare zero. În general, această dependență determină alegerea metodelor experimentale de creare a electronilor liberi.

Măsurătorile precise ale factorilor Landé au fost efectuate determinând mai întâi raportul $g_j(\text{Na})/g_s$ (g_j – factorul Landé al stării $2S_{1/2}$ – Na și g_s cel al electronilor liberi) din valorile celor patru tranziții $\Delta F = 1$ a stării hiperfină $F = 2$ a lui Na^{23} și a frecvenței de

precesiune ys a electronilor liberi din același câmp Ho. Suma celor patru frecvențe ale atomului de Na23 în starea 2S1/2 este

$$-v = (g_j \mu_0 + 2 \mu_l) \cdot \quad (6,44)$$

h

Tabelul 6

Element	Iconi-dered levelJL $\mu \gg JL$ Ия
Hg1»»	1 26%0. 49787 $\pm 2 \times 10^{-5}$ 0,497865 $\pm 6 \times 10^{-8}$ 0,178273 $\pm 4 \times 10^{-8}$
Hg201	2 26'50-(0,55135 $\pm 2 \times 10^{-5}$)-(0,197421 $\pm 4 \times 10^{-8}$)Игои _ И199 -(0,551344 $\pm 9 \times 10^{-8}$) Игои И199
Hg197	0,519014 $\pm 10 \times 10^{-8}$ m"? И199
Hg1""	0,532892 $\pm 33 \times 10^{-8}$ И195 И19"
Cd111	
Cd113	Ипз _ Нии
Zn87	0,87524 ± 1 (C4
Ba135	3 2 0,83651 $\pm 6 \times 10^{-5}$

$$* \mu_{jj} = (2,79275 \pm 0,00003) \mu,, [519]$$

$$\begin{aligned} \mu \mu^{\circ} v\gamma - ; - ; s \cdot a. c \gg 'Reférencés \\ = 0,1782706 \pm 3 \times 10^{-7} v\gamma [341], [520] \\ = -(1,10741 \pm 10^{-5}) [341], [520] \\ = -(1,1074164 \pm 5 \times 10^{-7}) -1 = -(0,3691388 \pm Y1 \gg 9 \pm 1,5 \times 10^{-'}) [333] \\ = 1,042479 \pm 15 \times 10^{-\beta} [33], [520], [172] \\ = 1,070356 \pm 66 \times 10^{-} [46] \\ = (0,2117828 \pm 5 \times 10^{-7}) v\gamma [172], [333] [520] \\ = 1,0460840 \pm 2 \times 10^{-7} = (0,2215426 \pm 5 \times 10^{-7}) [172] \\ = (1,0460) [520] \\ = 0,0625241 \pm 6 \times 10^{-6} v\gamma [521] \\ [522] \end{aligned}$$

Ba137	2 2	0,93573 $\pm 6 \times 10^{-}$ »
Sr II		52SV2
Sr87 Ca43	2 2 2 2--	(1-0932 $\pm 5 \times 10^{-4}$) -(1,3170 $\pm 7 \times 10^{-4}$)--
Yb171 Yb173	2 2 5 2--	0,49188 $\pm 2 \times 10^{-s}$) -(0,67755 $\pm 3 \times 10^{-8}$)_
K37	2 2	0.2°36Î^o-
Na21	2 2	2,46 $\pm 8 \times 10^{-a}$
N37 Rb	2 2_	-0-2036Î8x!o-<- .
-	—	-

μ_2 (Na) μ , (liber)

$$\begin{aligned} 7 = 1,11862 \pm 10^{-5} \quad H1 \\ A[523] \\ .7[524] \\ [524] \\ [525] \\ [525] \\ [526] \\ [526], [527] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{[528]} \\
 & g_J = 1,0001044766 \pm 8 \times 10^{-8} \text{ [529]} \\
 & (f \gg Rb'' - (g_j) Rb88 = 1,0000000032 \pm 6,1 \times 10^{-7} \text{ [529]} \\
 - & - (g_i) Rb87 - (g_j) Rb87 = (4,9699147 \pm 9 \times 10^{-7}) 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-6} 10^{-4} \text{ [529] [529]} \\
 & -(g_z) Cs132 = 99 \text{ j } 7405 \pm (^j) Cs133 \pm 1.5 \times 10^{-6} 10^{-4} \text{ [529]}
 \end{aligned}$$

$$-0,999982 \pm 4 \times 10^{-1}$$

206

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Prin utilizarea raportului independent de câmp ----- și luând în considerare faptul

$v \ll$

3

că $ZNa \gg$ = - obținem

2

$$< = 1 - 3 J L \frac{V8}{\Sigma - v} . \quad (6,45)$$

$$g_e \quad g_s^8$$

Dacă se folosește raportul $g_{JLi} - -2487,8$ în loc de g_{sLi} , care este măsurat prin metoda jeturilor atomice [331], obținem

$$\wedge = 14 - 1,2059 \cdot 10^3 - .$$

$$g_s \quad V_B$$

Măsurând ----- = $(118 \pm 3) \times 10^{-5}$ obținem

$$= 1,000026 \pm 0,00003.$$

g_8

Pentru atomii alcalini metoda jeturi atomice a furnizat valori foarte precise ale factorilor g .

Hobart [332] a repetat experimentele lui Dehmlet, obținând o precizie de 4×10^{-6} [332]:

$$----- (Na) ----- = 0,999982 \pm 4 \times 10^{-6}.$$

μ_e (electroni liberi)

Hobart a subliniat o schimbare a rezonanței electronilor liberi, cauzată de ciocnirile de schimb. Această schimbare este proporțională cu magnetizarea Na și își schimbă semnul în același timp cu magnetizarea Na,

Datorită efectelor analoge ale ciocnirii schimbului de orientare observate între metale alcalini și hidrogen [157], [179] putem acum compara direct factorul Landé al electronului liber cu cel al electronului legat din atomul de hidrogen, lucrând cu aceeași celi [179]. 181]. Centrele liniilor de rezonanță magnetică obținute pentru pomparea optică în stările fundamentale pot fi determinate cu o relativă mare $\Delta\nu$

precizie, — — $10^{-6} \dots 10^{-7}$, și astfel factorii g pot fi obținuți cu v

aceeași precizie. Măsurătorile lui Cagnac [105] și cele ale lui Lehman și Barbé [333] pentru momentele magnetice nucleare Hg^{199} și Hg^{201} au condus la

$$\mu_{199} = (0,497865 \pm 6 \times 10^{-9}) \text{ mV},$$

$$\mu_{201} = (-0,551344 \pm 9 \times 10^{-9}) \text{ mV},$$

$$g_F = 1,1074146 \pm 5 \times 10^{-7}.$$

P-199

Alte momente magnetice nucleare sunt date în tabelul 6.

APLICAȚII

207

În sfârșit, trebuie menționată posibilitatea măsurării separărilor hiperfine prin tehnici de pompare optică. Ele pot fi măsurate fie direct, observând tranzițiile hiperfine $\Delta F = 1$ într-un câmp zero sau mic (10^{-2} G) pentru a izola tranziția $\Delta F = 1$, $\mu_B = 0 \rightarrow \mu_B/r = 0$ de celălalt $\Delta F = 1$, sau prin evaluarea evoluției neliniare a rezonanțelor Zeeman în câmpuri intermediare [150], [151], [334], [335]. Neliniaritatea corespunde, de fapt, cu decuplarea spinilor electronilor și nucleari (efectul Back-Goudsmidt). Astfel, separările hiperfine deja cunoscute au fost măsurate din nou prin tehnici de pompare optică pentru atomii de metal alcalini (cu excepția litiului și franciului). Separările hiperfine au fost determinate și prin metoda coliziunilor de schimb pentru cei trei izotopi (H^1 , H^2 , H^3) ai hidrogenului și pentru N^{14} ($I = 1$), N^{15} ($I = 1/2$) și

$P_{3111} = -I$ în starea $4S^{3/2}$. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7

Element	I	Level	Separării hiperfine (MHz)	Constante hiperfine (MHz)	Referințe
N^{14}	1	$4S^{3/2}$	$\Delta\nu_{31} = 26,12721118 \times 10^{-8} \sim \dots$	$\Delta\nu_{14} = 10,45091 \pm 7 \times 10^{-}$	[176]–[178]
N^{18}	1	$4S^{3/2}$	$\Delta\nu_{31} = 15,67646 \pm 12 \times 10^{-}$	$\Delta\nu_{18} = -0,00005 \pm 8 \times 10^{-}$	[176]–[178]
psi	1	$245f$	$\Delta\nu_{21} = 110,111382 \pm 16 \times 10^{-}$	$\Delta\nu_{31} = 55,055691 \pm 8 \times 10^{-}$	[176]–[178]

6.1.23. Studiul proceselor de relaxare nucleară și electronică

În experimentele de rezonanță magnetică nucleară efectuate folosind metode electronice de spectroscopie cu radiofrecvență, o constantă numită timp de relaxare spin-lattice, este introdusă T_1 care descrie tendința spinurilor nucleare de a fi în echilibru termic cu rețeaua. Această constantă de timp dă ordinul de mărime al intervalelor de timp implicate în această evoluție. Un astfel de experiment de rezonanță nucleară poate fi înțeles ca rezultatul a două fenomene care acționează opus, relaxarea care tinde să stabilească diferențele Boltzmann între populații și câmpul electromagnetic care tinde să distrugă aceste diferențe de populație.

În anumite condiții se poate stabili un echilibru termic chiar în interiorul sistemului de spin la o temperatură care poate fi diferită de cea a rețelei și într-un timp mult mai scurt decât T_r . Acest timp care caracterizează rapidul

268

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

transferul de energie de la un spin la altul se numește timp de relaxare spin-spin și este notat cu T_2 . Formalismul Bloch [1], introdus pentru metodele radio-electronice de spectroscopie de radio-frecvență, este utilizat și pentru metodele optice de spectroscopie de radio-frecvență. Astfel, se presupune [105] că există o probabilitate $Z_{i,1}$ pe unitatea de timp pentru ca starea de orientare a atomului să fie modificată de relaxare și o probabilitate T_f ca atomii să fie scoși prin relaxarea din suprapunerea coerentă a stărilor. În care se regăsesc ca o consecință a interacțiunii cu un câmp de radiofrecvență.

În cazul metodelor optice de spectroscopie cu radiofrecvență, trebuie luată în considerare acțiunea luminii optice de pompă. La fel ca și relaxarea, și acesta este un fenomen întâmplător. În plus, dacă excitația luminii nu este de tip linie largă, probabilitatea pe unitatea de timp ca atomul să absoarbă un foton depinde de subnivelul magnetic $|m_j| >$ la care se află atomul. Valoarea acestei probabilități atunci când câmpul de radiofrecvență H_r trimite atomul într-o suprapunere coerentă de stări este, de asemenea, necunoscută. În studiile anterioare s-a considerat că probabilitatea totală de a scoate un atom dintr-o stare coerentă era suma probabilității de relaxare și probabilitatea de excitare - la un nivel de energie mai mare de la care

decade înapoi la una dintre statele pure. Prin urmare:

1

τ_2

(6,46)

τ_2 fiind timpul de coerență (timp aparent de relaxare transversală)

Starea de orientare a atomului este modificată de probabilitățile de dezintegrare din starea excitată. Este astfel necesar să se introducă un timp de relaxare aparent longitudinal τ_{15} definit de

$$\tau_1 \wedge T_p$$

(6,47)

Kv în funcție de probabilitățile de tranziție optică. Pentru determinarea timpilor de relaxare se folosesc metode statice și dinamice.

a) Metode pentru studiul relaxării. În studiul rezonanțelor magnetice nucleare și electronice prin pompare optică, metodele pentru studiul relaxării au fost preluate în principal din metodele radio-electronice ale spectroscopiei de radiofrecvență.

– Metodele statice. Timpul de relaxare T_2 poate fi determinat prin metoda statică. Se trasează mai întâi familia curbelor de rezonanță pentru intensitatea constantă 3 a fasciculului de pompare optic; se constată că jumătate de lățime $\Delta\omega$ a liniei crește odată cu intensitatea radiofrecvenței care induce tranziția. Atât teoria [336], cât și experimentul [105] indică

$$(\Delta\omega)^2 = (\Delta\omega_3)^2 + aR^2. \quad (6,48)$$

Prin trasarea $(\Delta\omega)^2$ față de R^2 obținem o dreaptă a cărei intersecție cu axa $(\Delta\omega_3)^2$, pentru $R \rightarrow 0$, ne permite să obținem $\Delta\omega_3$ adică linia măsurată

APLICAȚII

209

semilățimi la intensitatea de pompare 3, efectul de lărgire al câmpului de radiofrecvență fiind eliminat.

Repetând experimentul pentru diferite valori ale intensității 3 aflăm că A_{co3} este o funcție liniară a lui 3. Explicația acestui fenomen, de exemplu pentru cazul Hg199, este următoarea. Câmpul magnetic de radiofrecvență H_r pune atomii într-o stare $|\Psi(t)\rangle$ care este o suprapunere coerentă a statelor:

$$|\Psi(t)\rangle = \alpha(t)|\Psi_1(t)\rangle + H_0 r |\Psi_2(t)\rangle. \quad (6,49)$$

1.1. „1” 22

0 absorbție de fotoni prin pompare optică trage atomul din această stare de suprapunere coerentă, cu durată medie de viață τ_2 , dată de (6.46).

Semnalul real observat este $|a(t)|^2$, media fiind preluată asupra ansamblului de atomi pentru un timp îndelungat comparativ cu timpul de relaxare. Din cauza absorbției fotonilor de pompare de către starea $|\Psi(t)\rangle$ durată sa medie de viață este redusă, τ_2 fiind constanta de timp a amortizării coerentei în prezența ambelor trans- τ'

relaxarea versurilor și excitarea luminii, -- reprezentând astfel timpul mediu pentru τ^2

coerența să fie distrusă de fotonii de pompare. Valoarea numerică a lui K_2 poate fi obținută din teoria cuantică a pomparii optice [40], [253].

În concluzie, excitația optică atribuie o durată de viață radiativă medie populațiilor și coerențelor stării fundamentale. Deoarece T_v este proporțional cu $1/3$, adică $T_p = 1/\beta^3$, proporționalitatea dintre τ și 3 poate fi explicată, deoarece

$$\tau = \Delta\omega = -\tau + \tau \quad (6,50)$$

$$T_2 \quad \tau^2$$

Prin trasarea $\Delta\omega$ în funcție de intensitatea 3 și extrapolând linia dreaptă obținută la intensitățile de pompare zero, obținem

$$\Delta\omega_0 = -\tau \quad (6,51)$$

T_0

Măsurătorile efectuate pentru procesele de relaxare nucleară Hg_{199} și Hg_{201} [105] au condus la un $\Delta\omega_0$ de 60 de ori mai mare pentru Hg_{201} decât pentru Hg_{199} . Este bine cunoscut [42] că orice interacțiune ținând cont de momentul magnetic nuclear duce la o probabilitate de tranziție proporțională cu γ^2 . Deoarece momentele nucleare μ_{201} și μ_{199} sunt aproape egale, iar γ_{201} este de trei ori mai mic decât γ_{199} , spinurile respective 3 1

fiind $-\tau$ și \rightarrow interacțiunea magnetică este mai puțin eficientă pentru Hg_{201} decât pentru Hg_{199} 2 2

În consecință, relaxarea Hg_{201} a fost atribuită momentului cvadrupol nuclear (care este zero pentru Hg_{199}).

În calculele lui Cohen-Tannoudji [337], modelul ales a neglijat complet ceea ce se întâmplă în timpul coliziunii atom-atom. Ținând cont de calculele lui Franzen [209], care arată că atomul rămâne ceva timp pe perete în loc să-l părăsească imediat, putem deduce că gradientul câmpului electric văzut de atom nu se datorează ciocnirii, ci unele Legare chimică cu peretele sau cu electronii din interiorul peretelui.

210

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Se constată că raportul lățimilor limită în orientare și aliniere depinde de $\omega_0 \tau_c$, τ_c fiind timpul de corelație (timpul mediu pentru ca un atom de mercur să rămână pe peretele celi de rezonanță) și ω_0 frecvența de rezonanță. Astfel, pentru cazul lui Hg_{201} , pentru $\omega_0 \tau_c \gg 1$ avem

$$(A_v)_{alignm} = \tau \quad (6,52)$$

(Av)orientare

(în cazul în care $\omega_0 \tau_c \ll 1$ nu există probabilitate de trecere de la un nivel la altul):

– pentru $\omega_0 \tau_c \ll 1$

$$_{(Av)aUeiunent} = L75 \quad (6.53)$$

(Av)orientare

în acord cu valoarea experimentală a lui Cagnac [105]:

$$= 1,9 \pm 0,2. \quad (6,54)$$

(Av)orientare

În calculele efectuate a fost utilizată interacțiunea cu patru poli Hamiltonian [338]:

(Av)alinierare

$$e_0, \quad c_2 V \text{ i } 31$$

$$q = +, (6,55)$$

$$67(7-1) - \ddot{x}_j \ddot{x}_k \quad [2]$$

unde indicii j, k, / reprezintă axa x, y și z. Originea relaxării Hg199® este încă necunoscută. Rezultatele referitoare la timpii de relaxare Hg199 și Hg201 pot fi găsite în [105].

Timpul de relaxare longitudinală T_1 poate fi obținut prin măsurători indirecte. O metodă constă în calcularea raportului T_1/T_2 începând cu semnalul de vârf observat la saturația rezonanței. Deoarece T_p este cunoscut din determinările făcute pe T_2 , T_r poate fi determinat. A doua metodă statică de determinare a T_1 este de a măsura amplitudinea câmpului magnetic H_r și de a obține panta dreptei semilățimi în funcție de M_{15} care este o funcție a raportului – [105].

τ ;

$$(\Delta v)^2 = \dots + J_L \text{ pl. } \pi^2 \text{ pentru Hg199} \quad (6,56)$$

$$V \quad \backslash \quad 7U \quad J \quad Tg$$

și

$$i \quad 1 \quad i\lambda \quad /\backslash 2$$

$$(\Delta v)^2 = \dots \pm 3,30 \pm 2,80 - - H^* \text{ pentru Hg201.} \quad (6,57)$$

$$'TCTo / v. \quad ^2 \quad -/$$

Din determinarea experimentală a lui τ_j și cu T_p cunoscut, τ^j poate fi calculat din (6.47).

Deoarece metodele statice pentru măsurătorile timpului de relaxare durează mult timp (de exemplu, extrapolarea dublă necesită trasarea unui număr mare de curbe)

APLICAȚII

211

și au o precizie scăzută (este destul de dificil să se asigure o bună stabilitate a sursei de lumină pentru o perioadă îndelungată), sunt luate la o parte ori de câte ori este posibil.

– Metodele dinamice. Spre deosebire de metodele statice, cele dinamice permit o măsurare rapidă și directă a T_1 și T_2 prin simpla observare a fenomenelor tranzitorii de pompare optică, care apar atunci când există variații rapide atât ale intensității luminii I , cât și ale câmpului rotativ ω .

b) Tranzitoriul observat pe fasciculul reemis (fluorescent). Observațiile asupra luminii fluorescente permit un studiu complet al proceselor de relaxare.

– Tranzitorii de pompare optică în absența câmpului de radiofrecvență. Această metodă a fost dată de Franzen pentru Rb [209]. În acest caz se studiază dinamica pomparii optice, adică timpul necesar pentru orientarea constantă din competiția dintre fotonii de orientare și relaxare. De exemplu, în cazul lui Hg199, se începe cu atomi complet neorientați: $n_i - n_i$.

– $T_1 + T_2$ fasciculul de iradiere σ^+ are intensitate constantă, dar este oprit inițial de un obturator. Semnalul este astfel zero și atomii neiradiați sunt neorientați. După un timp (Fig. 114) obturatorul este deschis brusc și intensitatea luminii reemisă L_p

Fig. 114. – Variația intensității luminii L_f în funcție de timp când orientarea atomilor este brusc distrusă.

Fig. 115. – Studiul relaxării întinericului.

la valoarea $(L_p)_0$ și ulterior scade la o valoare limită constantă $(L_p)_\infty$ conform unei legi exponențiale a cărei constantă de timp este T_r . Această stare limită $(L_p)_\infty$ este atinsă sub acțiunea a două procese aleatoare independente cu probabilități $1/T_1$ și $K-JT_p$. Prin determinarea – pentru diferite intensități de pompare a luminii și prin b

extrapolarea la $I = 0$, se poate obține T_1 . Anumite dificultăți apar uneori în aplicarea acestei metode. De exemplu, pentru sistemul cu mai multe niveluri, curba din Fig. 114

212

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

nu este exponențial. Acesta este cazul relaxării R_b pe pereții acoperiți cu straturi de parafină saturată [210].

– Studiul relaxării în întuneric. Această metodă, datorată lui Franzen [209, constă în investigarea directă a acțiunii separate a relaxării. Intensitatea este întreruptă de îndată ce $I_f = (I_f)_0$ în momentul t , pentru un timp θ (Fig. 115). La momentul $t + \theta$ intensitatea luminii I_f pleacă de la o valoare intermediară între $(I_f)_0$ și $(I_f)_\infty$ și urmează un nou exponențial de pompare. Variind θ , punctul A poate urma exponențialul de relaxare în întuneric și T_r este direct obținută din oscilogramă. În cazul metalelor alcaline, cum ar fi cazul R_b citat mai sus, această metodă arată că există două constante de timp T_r și ne permite să calculăm valoarea lor. Fasciculul de pompare poate fi întrerupt și de o fotografie rezervată. obturator.

– Tranzitorii de rezonanță magnetică (radiofrecvență). Această metodă este similară cu cea pe care Torrey [339] a conceput-o pentru cazul rezonanțelor protonilor în apă. Când atomii sistemului considerat sunt acționați brusc asupra unui câmp rotativ H_1 toate mișcările lor de nutație sunt în fază și pot fi observați macroscopic atâta timp cât relaxarea transversală nu le-a defazat complet. Sistemul atomic interacționează cu câmpul H_r și atomii trec de la o stare pură într-o suprapunere coerentă de stări : $|\Psi(t)\rangle = a(t)|T\rangle + b(t)|\Psi\rangle$. Ca amplitudine

$T \sim 2$

$b(t)$ variază în fază pentru toți atomii, din calculele lui Rabi [244] obținem

$$|b(t)|^2 = \sin^2 \frac{1}{2} \gamma H_1 t \left[\frac{\omega - \omega_0}{\gamma H_1} \right]^2 + 1 \quad (6.58)$$

$$|a(t)|^2 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma H_1} \right)^2 = 1$$

– Tranzitorii de rezonanță magnetică în prezența intensității de pompare. Se aplică câmpul H_y și sistemul este plasat la rezonanță, cu suficient de mare pentru a provoca o deorientare completă. În prima etapă se observă exponențialul de pompare τ_x (Fig. 116), orientarea fiind practic completă. I_f este pornit brusc și atomii sunt plasați în starea $|\Psi(t)\rangle$ iar la rezonanță ($\omega = \omega_0$) semnalul este modulată la frecvența de nutație γH_1 . Amplitudinea exponențială a sinusoidelor este independentă de γH_1 (Fig. 116) iar frecvența sinusoidelor este proporțională cu H_r . Când sistemul este îndepărtat de rezonanță, sinusoida amortizată are o frecvență crescută, conform $\gamma \left[\frac{\omega - \omega_0}{\gamma H_1} \right]^2 + 1$. Măsurătorile sunt efectuate în centrul rezonanței; frecvența sinusoidală ν

– I_f permite o măsurare precisă a valorii absolute a lui γ și a timpului 2π

constanta anvelopei 9 permite calcularea lui τ_2 conform

Profilul de tranziție de radiofrecvență poate fi descris intuitiv luând în considerare mișcarea magnetizării atomice în cadrul de referință care se rotește în jurul lui Oz cu viteza ω , sistemul fiind la rezonanță ($\omega = \omega_0$) [191].

– Rezonanța magnetică trece în absența luminii de pompare. Pentru a obține direct T_2 , nutația (oscilația) poate fi observată în întuneric în același mod în care relaxarea este observată în întuneric pentru a determina valoarea lui T_r . În acest

APLICAȚII

213

experiment, atunci când circuitul de radiofrecvență este închis pentru a produce H_r , un dispozitiv de releu sincronizat permite, de asemenea, închiderea simultană a obturatorului, suprimând iradierea luminii. Astfel, semnalul scade la zero, iar populația sub-nivelului magnetic variază sinusoid în întuneric la aceeași frecvență ω^* ca 2π

fosta dar puțin mai amortizată din moment ce fotonii nu mai contribuie la asta

amortizare (Fig. 117). Lumina este restabilită într-un moment ulterior A ? iar intensitatea observată inițial reprezintă populația atinsă în timpul evoluției în întuneric. Variind A_r , sinusoidul de nutație în întuneric poate fi reprezentat punct cu punct. Deoarece, în practică, cineva este interesat doar de anvelopa sinusoidalei, se ia $A_t = n_b$, perioada sinusoidalei, astfel încât să se obțină doar maximele acesteia.

După trasarea anvelopei sinusoidale de nutație în întuneric, se determină mai întâi θ și apoi T din relația

$$\pm = -\theta - \dots \quad (6,60)$$

6 Γ , r^2

c) Tranzitorii observați pe modulația fasciculului încrucișat. În acest caz se observă amplitudinea de modulație la frecvența ω pentru lumina absorbită a unui fascicul σ'' care se propagă de-a lungul axei y (fascicul II). Mărimea acestui semnal este proporțională cu $I_{Mk I, II} = y^2 + t'^2$.

214

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE DE RADIO-FRECVENȚĂ

– Pomparea optică a tranzitorilor liberi de precesiune [40]. În acest caz câmpul H . și fasciculul de pompare (I) sunt oprite brusc și simultan. La rezonanță, $\omega = 0$ și se observă dispariția lui v datorită relaxării termice și relaxării luminoase a fasciculului (II). Experimentul pe fascicul (I) este cel mai simplu. Prin repetarea experimentului pentru variațiile de intensități ale (I) și (II) se obține T_2 prin extrapolare. Figura 118 prezintă un exemplu de astfel de tranzitorii. Nu, modulația tinde spre zero cu o constantă de timp

1

$\theta/$

în loc de

(6.61)

*7

0-

Fig. 120. – Variația câmpului în timpul investigației tranzitorilor optici de pompare prin metoda pușilor de radiofrecvență.

z

Tranzitorii de pompare optică observați pe $|ML\rangle$ și $|Mz\rangle$ ne permit să măsurăm cu precizie τ_2 și τ_x .

– Tranzitorii de radiofrecvență. Acești tranzitori reprezintă răspunsul fasciculului (II) atunci când H_r este pornit brusc. Pe amplitudinea de modulație se observă sinusoida amortizată cu constanta de timp θ .

(6.63)

$- = - \dot{I} - + - \theta^2 (T_1 \tau_2$

Experimentele sunt efectuate prin detectarea modulației nerezectificate pe un osciloscop a cărui frecvență de baleiaj este mică în comparație cu ω . Variațiile lui

APLICAȚII

216

ω -amplitudinea purtătoarei (nerezolvată) reprezintă variațiile lui $|ML\rangle$ legate de variațiile bruște ale H_x . Figura 119 reprezintă tranzitoriul de radiofrecvență pentru cazul $T_2 < 1$.

– Impulsuri de radiofrecvență. Este utilizată o variație de timp a lui F_f , prezentată în Fig. 120; iar sistemul luat în considerare este la rezonanță ($\omega - \omega_0 = 0$). Durata pulsului-

• • -

țiunea este $\tau \tau_p \tau_2$. În studierea mișcării magnetizării M , în cadrul rotativ la rezonanță, asupra lui M acționează numai câmpul H_Y . Inițial, în absența câmpului de radiofrecvență, $M = M_0$ ($M_z = M_0$, $M_L = 0$). Prin aplicarea câmpului H_L M se rotește în planul ZOY în jurul cu o viteză unghiulară ω și, la sfârșitul puise, unghiul de rotație θ este egal cu $\theta = \omega \tau$. Aceste metode au fost aplicate cu succes de către Cohen-Tannoudji pentru H_{199} [40].

d) Măsurarea T_2 prin modulația transversală a efectului Faraday. În toate metodele menționate mai sus, înainte de a determina T_2 din expresia lui τ_2 , trebuie să extrapolăm la zero intensități luminoase pentru valorile măsurate ale lui τ_2 . Putem evita această extrapolare [340] utilizând proprietățile de dispersie atomică, adică tranziții induse practic de lungimi de undă neabsorbite în sistemul atomic.

Fig. 121. – Setarea experimentală pentru experimentul de pompare optică cu două fascicule.

Experimentul se realizează după cum urmează (Fig. 121). Pomparea optică se face prin fasciculul (I). Celi de rezonanță conține Hg199. Fasciculul (II) emis de o sursă de Hg202 λ 2437 Å nu este absorbit de atomii de Hg199 (conform structurii hiperfină a liniei λ 2537 Å din Fig. 43). O stare '-----' > absoarbe intensitatea σ^+

2

și nu cea σ^- . Astfel, pentru starea $I \rightarrow$ în care este detectată magnetizarea

eu 2

de către un observator, rotația paramagnetică Faraday este proporțională cu $-\left[n(K) - 1\right]$, $n(K)$ fiind indicele de refracție al mediului pentru σ^- și 1 pentru σ^+ (lângă K_0). Pentru starea $- \rightarrow$ rotația paramagnetică Faraday este $[n(AT) - 1]$ și magne-2

punctele de tizare în sens invers.

Rotația Faraday $z(k)$ este proporțională cu magnetizarea totală

$$\varepsilon(K) = aMx [u(K) - 1]. \quad (6,64)$$

216

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Când are loc rezonanța magnetică, ML se rotește în planul xOy la frecvența ω_0 și M_0 este apoi modulată la această frecvență, $\varepsilon(K)$ schimbându-și semnul la frecvența 2ω . Dacă θ este unghiul dintre analizor A și polarizator P, intensitatea luminii care ajunge la detector este dată de <

$$-f - \theta_0$$

$$3D = \beta \sin 2\theta \cdot Mx \int n(K) [n(K) - 1] dK, \quad (6,65)$$

$$- - \theta_0 \cdot$$

$\varepsilon(K)$ fiind profilul liniei emis de sursa L2.

Amplitudinea modulației transversale a efectului Faraday este proporțională cu Mx , iar aceasta poate fi utilizată pentru a detecta rezonanța magnetică. Metodele utilizate în A și B pot fi, de asemenea, folosite aici pentru a detecta timpii de relaxare. Dacă fasciculul de pompare (I) și câmpul I_f sunt oprite simultan, valoarea T_2 poate fi obținută direct dintr-un singur tranzitoriu.

e) Studiul proceselor de relaxare nucleară și electronică în timpul ciocnirilor cu pereții. Influența diferitelor acoperiri de perete celi de rezonanță. Relaxarea izotopilor ciudați de mercur pe pereții de

cuart topit a fost tratată în multe lucrări [40], [53], [105], [341], [342].

Studiile timpilor măsurați de relaxare nucleară au condus la următoarele concluzii:

- nu se datorează împrăstierii multiple;
- nu pot fi relaționați cu ciocnirile atomilor excitați-atomi în stare fundamentală;
- în intervalul de lucru, valorile timpului de relaxare nu depind de tensiunea vaporilor de mercur (adică, ciocnirile dintre atomii de mercur în starea fundamentală nu afectează timpii de relaxare);
- interacțiunea de deorientare nu este de origine magnetică (deoarece la temperatura obișnuită liniile de rezonanță magnetică Hg201 sunt de cel puțin 60 de ori mai largi decât pentru Hg199).

Experimentul confirmă următorul mecanism de relaxare a Hg201: în timpul de absorbție fizică, gradientii de câmp electric apar pe pereții celi la nivelul nucleului Hg201. Astfel de gradienti ar putea fi creați de moleculele polare ale pereților, de polarizarea atomului datorată pereților sau din cauza forțelor fizice de absorbție. Momentul electric cvadрупol Hg201 interacționează cu acești gradienti aleatori, ducând la deorientarea spinurilor nucleare. Un astfel de mecanism nu există pentru Hg199. Investigațiile Hg201 au condus la următoarele fapte experimentale:

Lățimea reziduală $\Delta\omega_0$ depinde de dimensiunile de rezonanță celi (T_2 este proporțional cu aceste dimensiuni);

- sunt necesare aproximativ 103 ciocniri cu pereții pentru a produce deorientarea (adică, ciocnirile îndeplinesc criteriul de mediere a mișcării, care permite aplicarea formalismului general al teoriei relaxării în lichide și gaze) ;
- există o lărgire, din cauza neomogenității câmpului static, care trebuie eliminată pe cât posibil din măsurători;
- temperatura peretelui influențează relaxarea. În [191] rezultatele teoretice [337] și experimentale [105], [340] sunt comparate.

APLICAȚII

217

Relaxarea Hg199 este mult mai dificil de investigat. Un raport sistematic asupra rezultatelor este dat în [191]. Acest fenomen a fost atribuit apariției unor centre de deorientare în interiorul sau la suprafața peretelui de cuarț cauzate de lumina ultravioletă, centre care sunt distruse spontan în absența iradierii ultraviolete [343]. Datele experimentale privind relaxarea atomului de rubidiu pe substanțele de protecție saturate cu parafină au confirmat teoria

[210]. O serie de cercetători au contribuit la acest studiu [156], [157], [160], [162], [344].

Investigațiile relaxării mercurului pe pereții de cuarț și pe pereții parafinați cu Rb arată că pomparea optică este un mijloc eficient pentru studierea stărilor de suprafață și este deosebit de potrivită pentru determinarea parametrilor fizici de absorbție.

f) Studiul ciocnirilor cu gazele strânge. Problema se referă la ciocnirile atomilor pompați optic cu un gaz strânge într-un celi de rezonanță, pentru a studia comportamentul acestuia ca gaz tampon sau pentru a vedea cum modifică ciclul de pompare optic. Pentru ciocnirile atomului de stare fundamentală există trei fenomene distincte: relaxarea datorată gazelor nobile, carburilor saturate etc.; relaxare pe molecule polare; și deplasări de frecvență de coliziune.

Relaxarea atomilor alcalini orientați la starea fundamentală prin ciocniri cu un număr mare de gaze (gaze nobile, azot, carburi saturate etc.) a fost studiată într-un număr mare de lucrări [126], [128], [130] – [132], [138], [209]. În acest caz, se studiază o relaxare slabă, care satisface criteriul mediei în mișcare și se caracterizează prin secțiuni transversale extrem de mici (de exemplu, secțiunea transversală de deorientare a Rb datorată coliziunilor He4 prin transfer $|\mu\rangle \rightarrow |\mu'\rangle$ este 8×10^{-25} cm² iar pentru coliziuni Xe este 10-20 cm², cu valori intermediare pentru alte gaze). Rezultatele arată [130] că sunt necesare 108 ciocniri pentru a distruge coerența $\sigma_{\mu,\mu'}$.

Aceste rezultate au condus la utilizarea tamponului pentru a proteja atomii orientați alcalini împotriva influenței dezorientatoare a pereților celi de rezonanță. Utilizarea gazelor tampon conduce, de asemenea, la o creștere a T_r (o creștere a intensităților liniei) și la o creștere a T_2 (obținerea liniilor mai ascuțite). Ultimul fenomen are loc atâta timp cât lărgirea neomogenă nu devine importantă. Utilizarea gazelor tampon permite o reducere spectaculoasă a efectului Doppler prin medierea mișcării (efectul Dicke) [137].

Secțiunile transversale de coliziune dintre atomul alcalin orientat și gazul tampon sunt extrem de mici (10^{-20} – 10^{-24} cm²); secțiunile transversale cinetice sunt de ordinul 10-16 cm. Ne putem întreba de ce interacțiunea electrostatică care provoacă dezorientarea secțiunilor transversale prin gazele nobile în starea efectivă de mercur (unde secțiunile transversale sunt de ordinul a 10^{-5} cm²) nu mai este eficientă aici. Teoria arată că acest lucru se datorează faptului că starea fundamentală este o stare s fără moment orbital și foarte departe de celelalte state.

Variațiile timpului total de relaxare cu presiunea p a gazului tampon sunt complexe, deoarece relaxarea datorată peretelui este întotdeauna prezentă și este determinată în principal de timpul de difuzie a atomului alcalin de la un perete la altul [128], [132], [209]. Având ca origine valoarea timpului de relaxare corespunzătoare $p = 0$, vedem că acesta crește rapid cu presiunea (datorită efectului tampon) și la presiune mai mare timpul de relaxare devine proporțional cu reciproca presiunii (atomul poate nu mai ajunge la pereți când se produce coliziunea I08 care

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

provoacă deorientare). Secțiunea transversală este determinată la presiuni mari. Curba $T_1(p)$ (Fig. 122) are un vârf ascuțit la o presiune în care acțiunea peretelui este încă vizibilă și în majoritatea cazurilor maximul rezultat este foarte fiabil. Pentru a obține informații referitoare doar la secțiunile transversale de coliziune dintre atomii orientați și gazele tampon trebuie să scădem efectul relaxării asupra pereților. Acest lucru necesită o cunoaștere teoretică a fenomenului.

Fig. 122. – Dependența timpului de relaxare T_1 de presiunea He pentru atomii Rb orientați.

Discutarea rezultatelor în acest domeniu este destul de delicată deoarece în condițiile de lucru (adică, măsurători pe fascicul de pompare polarizat și la prin metoda tranzitorilor de relaxare în întuneric; tensiuni de vapori considerabil mari; amestecuri de izotopi Rb87–Rb85 în celulele) nu se știe ce observabil a fost măsurat și este dificil să atribuim constanta de timp măsurării unei mărimi fizice bine definite. În condițiile menționate mai sus, cel mai sigur este pomparea hiperfină, chiar dacă rezultatele sunt alterate de schimburile dintre izotopi identici și diferiți (deci este îndoielnic că în fenomen este implicată o singură constantă de timp). Marea dispersie a rezultatelor se datorează și faptului că au fost interpretate în termenii unui model care ia în considerare doar două niveluri atomice. În ciuda tuturor acestor dezavantaje, ordinul de mărime al secțiunilor transversale este cunoscut și interpretarea generală este corectă.

Relaxarea atomilor alcalini orientați de molecule polare se referă la interacțiuni foarte diferite față de cele descrise mai sus. Mecanismul de deorientare prin ciocnire cu moleculele polare a fost studiat de McNeal [345].

Schimbările de frecvență de rezonanță datorate coliziunilor gazului tampon sunt de ordinul 10⁻⁸/mmHg, dar sunt măsurabile deoarece frecvențele centrale ale liniei pot fi determinate cu o precizie de 10⁻¹⁰–10⁻ⁿ [151], [346] – [349]. Deplasările pot fi mari în comparație cu jumătatea lățimii liniei și sunt pozitive pentru gazele tampon ușoare (He, Ne) și negative pentru cele grele (Kr, Xe). Lucrând cu amestecuri de gaze nobile, se obține o schimbare de zero. Mecanismul proceselor de deplasare este descris în [349] – [354].

Efectele deplasării se datorează a două km/s de interacțiuni care au loc în timpul ciocnirilor atomilor paramagnetici cu moleculele diamagnetice ale gazului strâns:

– Pauli schimbă forțe repulsive care tind să crească densitățile de electroni la nucleu și să conducă la o scindare hiperfină tot mai mare, determinând o schimbare pozitivă;

APLICAȚII

– forțele de atracție Van der Waals care tind să reducă densitatea electronilor la nucleu și conduc la o scădere a scindării hiperfine, determinând o deplasare negativă proporțională cu polarizabilitatea moleculei de gaz strânge [356].

Tabelul 8 prezintă deplasarea frecvenței de tranziție hiperfine ν_0 de către un gaz strânge (în Hz/cm Hg).

Există o teorie a relaxării atomilor alcalini prin ciocniri pe un perete și pe un gaz strânge [355]. Calculele evaluează evoluția în timp a valorii medii pentru un Q observabil în raport cu ansamblul de atomi alcalini în stare fundamentală, atunci când relaxarea se datorează ciocnirilor cu pereții după împrăștierea în gaz și ciocnirilor atomilor alcalini cu acestea. atomi de gaz. Evoluția este considerată de următoarele:

- Cuplarea hiperfină a SI;
- interacțiunea Zeeman;
- împrăștierea într-un gaz strânge;
- relaxarea prin ciocniri pe perete;
- relaxarea prin ciocniri cu un gaz strânge.

Luarea în considerare a acestor cauze este justificată dacă experimentele de determinare a timpilor de relaxare sunt deduse din măsurători efectuate în întuneric după extrapolarea la zero a tensiunii de vapori alcalini luate în considerare. În caz contrar, trebuie să țineti cont și de efectul fasciculului de pompă a luminii.

6.1.2.4. Procesele de coliziune de schimb (spin) între

diferite specii paramagnetice

Studiul ciocnirilor de schimb de spin a căror teorie a fost dată de Grossetête [186] permite o investigare a comportamentului speciilor atomice care nu pot fi direct orientate de lumină. Această metodă a fost folosită pentru a studia rezonanța de spin a electronilor liberi și a diferiților izotopi de azot, hidrogen și fosfor [176], [178], [357] – [359]. Principiul acestei metode a fost prezentat în capitolul 2. Într-un amestec de două metale alcaline, de exemplu Rb și Cs, una dintre specii poate fi orientată prin pompă și detectată cu radiația rezonantă a celorlalte specii. Acest lucru ne permite să detectăm rezonanța izotopilor în concentrații mici [360].

Deoarece cunoștințele noastre despre forțele interatomice de care depinde procesul de schimb sunt imperfecte, putem schița doar un model foarte aproximativ. Când doi atomi paramagnetici se ciocnesc, electronii sunt interschimbați, fiecare electron păstrându-și orientarea de spin. Un astfel de proces de schimb este inobservabil pentru ciocnirile dintre atomi identici fără spin nuclear. Dacă unul dintre cei doi atomi are un spin nuclear, cuplarea dintre nucleu și spinul electronilor este întreruptă în timpul schimbului. Acesta este un proces brusc, timpul de schimb fiind foarte scurt în comparație cu

alte procese atomice (precesia lui F despre un câmp extern, precesia lui J și 7 despre F). Spinul nuclear al fiecărui atom își păstrează orientarea instantanee în timpul schimbului și apoi își rearanjează cuplarea cu noul electron. În timpul procesului de schimb, orientarea nucleară în sine este conservată, variind numai după recuplarea cu electronul. Acest model prezice că valoarea medie a polarizării totale a unei colecții de atomi $\langle FZ \rangle - \langle SZ \rangle + \langle IZ \rangle$

Schimbarea frecvenței

element pompat V0,0 (MHz)HeH2
Na23 1771.6262—
K3B 461,719690+ 430 (65°C)+330
Rb87 6834,682608—
Cs133 9192.632+ 12 000—
H1 1420.405749_|_ 48-5 6
H2 1420.405749—
H8 1516.701477 —
N14 26.127330+ 7—
N15 29.290910+ 8.7—
p32 110.11138+ 72—

Tabelul 8

de tranziție (0,0) datorită gazelor de strânge (Hz/cm Hg)

N2 NeArKrXe
+ 1000 8000—
— + 240-4-420—
— -- 520—
- - - —
+8500 +6000-2000-13.000-23.500 —
— + 28,8- 47,7 —
— + 10,6- 14,8 —
— + 32,4- 50,5 —
+41,2 —
— + 16+ 54,7—
— + 135—

Referințe

[531]

[532]

[334]

[151]

[358]

[358]

[358]

[358]

[333]

[359]

APLICAȚII

221

se conservă în schimbul de spin, efectul schimbului având ca rezultat o termalizare rapidă a nivelurilor hiperfine. Wittke și Dicke [138] au studiat teoretic relaxarea hiperfină pentru ciocnirile hidrogen-hidrogen. Studiile teoretice privind coliziunile între atomi identici sau diferiți [186] au fost verificate experimental pentru coliziunile Rb – Cs și Rb – Rb [361]. Mărimea absolută a secțiunii transversale de coliziune a schimbului de spin pentru coliziunile H – H a fost evaluată de Glassgold [362].

Pe lângă determinările structurii hiperfine, au fost obținute date experimentale privind factorul giromagnetic al Ag și electroni liberi [176], [332], [363] prin ciocnirile de schimb de spin între diferite specii paramagnetice. Experimentele au descoperit că ciocnirile cu schimbul de spin duc la o schimbare a rezonanței magnetice. Studiile teoretice și experimentale [363] asupra frecvenței de rezonanță a electronilor liberi orientați de atomii Rb pompați optic au arătat că deplasarea depinde de semnul polarizării Rb, fiind de ordinul a 2% din jumătatea lățimii liniei.

Un caz special al ciocnirilor de schimb este schimbul de metastabilitate. Dacă doi atomi similari se ciocnesc, unul dintre ei fiind în starea sa fundamentală și celălalt într-o stare metastabilă, energia de excitație poate fi schimbată între cei doi atomi care se ciocnesc, orientarea spinului electronului fiind conservată în timpul acestui proces. În absența spinului nuclear, acest proces este inobservabil. În cazul spinului nuclear, orientarea de spin a fiecărui atom este conservată.

Dacă spinul nuclear al uneia dintre cele două state a fost orientat anterior, această orientare este transferată în cealaltă stare. Prin această metodă, orientarea nucleară generată optic în starea metastabilă 2351 a He3 a fost transferată din starea fundamentală 21S0 a He3 [173], un grad de polarizare de 40% fiind obținut pentru He3 la o presiune de 1 mmHg. Prin aceeași metodă, orientarea nucleară generată optic în starea fundamentală 61⁺ a lui Hg201 cu linia λ 1849 Å a fost transferată prin ciocniri de metastabilitate în starea 63P0 a lui Hg201, obținându-se o aliniere apreciabilă a acestei stări metastabile [53]. Tabelul 9 prezintă cele mai importante rezultate ale metodei ciocnirilor cu schimb de spin între specii paramagnetice.

Tabelul 9

Atomi în coliziune schimbului de spin [I0-11 cm2]	Secțiunea transversală a coliziunii Referințe
Na + e ⁻ 2.3	[176]
Na + Rb85	[534]
Na + K5	[179]

Rb87 + Rb874-7[535]
 Na + Na6[536]
 Rb8B + Rb871,7I0,2[537]
 Rb85 + Rb8861[163]
 Rb87 + Rb8761[163]
 Rb87 + Rb886[163]

222

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

6.1.2.5. Orientarea nucleară prin pompare optică.

Aplicare la nucleele radioactive

Metodele de pompare optică propuse de A. Kastler și elaborate de grupul lui Kastler și Brossel din Paris pot fi aplicate și la studiul nucleelor radioactive. Orientarea în spațiu a nucleelor radioactive generează o anizotropie și o asimetrie totală a radiațiilor nucleare emise. O primă aplicație este teza lui Sibilla [364] privind polarizarea nucleelor radioactive de Na21 prin pompare optică. Astfel, nucleele radioactive orientate prezintă o anizotropie a radiațiilor γ sau o disimetrie a emisiilor β .

6.1.2.6. Tranziții poli-cuantice

Primele experimente de pompare optică au fost făcute de Winter pe jeturi de atomi de Na în 1952. În 1953, B. Cagnac a observat rezonanța magnetică a stării fundamentale Na folosind aranjamentul lui Winter, subliniind rezonanțe poli-cuantice [115],

[116], [365]. În același timp» Kusch [120] a descoperit rezonanța K folosind metoda lui Rabi. Ulterior, mulți alți cercetători au descoperit rezonanțe de ordin superior

[117], [250], [366]–[370]. Winter a studiat aceste rezonanțe multiple teoretic și experimental în teza sa de doctorat. Astfel de rezonanțe multiple arată că nu putem limita calculele probabilității de tranziție la perturbația de ordinul întâi. Winter a studiat această problemă pentru un sistem cu trei niveluri [117], [367]. Rezultatele sale au fost redescoperite de Salwen [370] și Hack [250], care tratează această problemă în mod mai general.

Primele rezonanțe multiple observate în 1953 [115], [365] au fost ale lui Amj? > 1 tip. Au implicat multe cuante electromagnetice cu aceeași stare de polarizare (quante circulare de moment unghiular H-1). Studiile teoretice ale lui Winter au prezis un nou tip de quantum electromagnetic, cu o stare de polarizare diferită: stare circulară dreapta (momentul unghiular + 1 λ), stare circulară stânga (momentul unghiular + 1 λ) și stare rectilinie (momentul unghiular 0 λ). tranzițiile au fost studiate și observate în 1955 de Brossel și Margerie [3] Aceste tranziții ilustrează regulile de conservare a energiei și a momentului unghiular în interacțiunea dintre un sistem atomic și un câmp de radiație electromagnetică.

Winter a studiat influența unei perturbații oscilante asupra subnivelurilor unei stări atomice. S-a uitat la următoarele cazuri: un câmp oscilant rotativ; cazul general; și două câmpuri de frecvențe diferite.

Dintre tranzițiile poli-cuantice se disting: a) tranziții induse de un anumit tip de foton într-un sistem atomic cu mai multe niveluri; b) tranziții induse de acțiunea simultană a mai multor tipuri de fotoni într-un două niveluri'. Sistemul atomic.

a) Tranziții induse de un anumit tip de foton într-un sistem atomic cu mai multe niveluri. 3

Luați în considerare atomul de Na $Z = 11$ care are o structură de stare fundamentală hiperfină $^2S_{1/2}$. Cele două niveluri hiperfine ($F_1 = 1$, $F_2 = 2$) au factori Landé opuși

($g_{F_1} = -g_{F_2}$). Efectul Zeeman corespunzător este reprezentat în Fig 123. În experimentele de rezonanță magnetică cu atomi orientați, tranzițiile $\Delta F = 0$, $\Delta F = \pm 1$ se găsesc a fi foarte ascuțite. Pentru un F slab se observă o singură tranziție.

APLICAȚII

223

Pentru un H_{int} crescător apare decuplarea dintre I și J și se observă patru tranziții între subnivelurile magnetice ale F_2 ($-2 \rightarrow -1$), ($-1 \rightarrow 0$), ($0 \rightarrow +1$), ($+1 \rightarrow +2$), și două tranziții corespunzătoare lui F_1 ($-1 \rightarrow 0$) și ($0 \rightarrow 1$), frecvența liniei fiind calculată prin ecuația Breit-Rabi (3.42) și (3.43). Rezultatele teoretice sunt de acord cu cele experimentale când g_J este neglijat în expresia pentru g_F , deoarece sunt de așteptat doar patru rezonanțe. La o anumită frecvență ν_0 , cele patru linii corespund unor valori diferite ale lui H_0 (Fig. 124) și forma lor este conformă cu calculul lui Brossel [60]:

$\mu_B H_0, \dots (6,66)$

$(\gamma/1)^2 + \dots + (\omega - \omega_0)^2$

■*2

Fig. 123. – Efectul Zeeman pentru cele două sub-niveluri $F_1 = 1$ și $F_2 = 2$ ale stării fundamentale Na^{23} .

Experimentul arată că, atunci când crește, la o anumită valoare de amplitudine apar noi rezonanțe printre primele patru care sunt acum foarte mari. Aceste trei rezonanțe noi (α , β , γ) sunt foarte clare și corespund acelor valori de câmp pentru care separările nivelurilor ($-2 \rightarrow -1$), ($-1 \rightarrow 0$), ($0 \rightarrow +1$) sunt egale cu 2ν .

Astfel, în timpul acestor tranziții, câmpul de frecvență ν raportează două subnivele magnetice separate de 2ν . Legea de conservare a energiei este îndeplinită dacă se ține cont de absorbția a doi fotoni. Legea de conservare a momentului unghiular este îndeplinită și dacă se

consideră că doi fotoni circulari din dreapta aduc două unități de moment unghiular atunci când nivelurile cu populație egală sunt subnivelurile magnetice $|m\rangle$ și $|m+2\rangle$.

Pe măsură ce crește și mai mult intensitățile celor două rezonanțe cuantice cresc până când se atinge saturația (când populațiile nivelurilor $|m\rangle$ și $|m+2\rangle$ sunt egale) și apoi se lărgesc. Când aripile celor două tranziții succesive α , β și β , γ se suprapun, apar două noi tranziții la valorile $\hbar\omega$ pentru care distanța dintre nivelurile $(-2 \rightarrow 1)$ și $(-1 \rightarrow 1)$ este $3\hbar\omega$ (adică, sunt luate în considerare trei tranziții cuantice).

Pot fi observate tranziții [115], [116], [120], [365], care implică un număr mare de cuante de radiofrecvență între niveluri de energie aproape echidistante ale unui sistem atomic, fotonii de radiofrecvență fiind de același fel (circular dreapta, de frecvență ν). Descrierea teoretică a fost dată de Winter [110],

224

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

care a calculat probabilitățile de tranziție și profitul liniei complete pentru observațiile asupra unui vapor saturant în prezența unui gaz tampon.

În general, toate caracteristicile tranzițiilor poli-cuantice în metale alcaline pot fi interpretate astfel: o tranziție p-cuantică între $|m\rangle$ și

Fig. 124. – Liniile de rezonanță magnetică pentru starea fundamentală Na23, pentru un câmp magnetic variabil H_x [115], [116].

$|m+p\rangle$ are o lățime în γ și o intensitate de nivel scăzut, proporțional cu P . Pentru tranzițiile obișnuite, deplasările radiative sunt de ordinul lui $\gamma h\nu$ în timp ce pentru tranzițiile p-cuantice sunt absente.

O explicație calitativă elementară a rezonanței duble este următoarea f , ω_L

(Fig. 125). Nivelul intermediar este unul virtual, $E' = E_0 - \frac{\hbar^2 \omega_L^2}{4E_0}$, care este

2 diferite de nivelul real. Când amplitudinea câmpului de radiofrecvență este mică, subnivelurile sunt ascuțite și sunt posibile doar rezonanțe simple ν_1 și ν_2 . Amplitudini mai mari ale tranzițiilor din ce în ce mai frecvente scurtează durata medie de viață a subnivelurilor relevante. Conform principiului incertitudinii, acestea sunt lărgite și

APLICAȚII

225

probabilitatea ca E' să apară la f_{m+1} devine apreciabilă. Nivelul E' poate servi ca nivel intermediar și permite dubla tranziție de la E_m la E_{m+r} cu două cuante ale frecvenței sale (singura prezentă în câmpul de radiație HJ. Aceste două tranziții cuantice au fost observate pentru 85RbF [368] în 1950.

Fig. 125. – Explicarea calitativă a rezonanțelor duble pentru trei subnivele magnetice.

Fig. 126. – Explicația calitativă a rezonanțelor multiple pentru două subnivele magnetice.

•nul

A

2

■m

b) Tranziții induse de acțiunea simultană a mai multor tipuri de fotoni într-un Sistem atomic cu două niveluri. Din investigațiile anterioare, au fost prezise rezonanțe multiple într-un sistem atomic de doar două niveluri ($k_m = 1$): mulți fotoni de radiofrecvență pot fi absorbiți simultan, dacă sunt respectate legile de conservare a energiei și a momentului unghiular. Un câmp oscilant de direcție arbitrară conține trei tipuri de fotoni: π , σ^+ și σ^- de aceeași frecvență. Într-un sistem atomic cu două niveluri $|m\rangle$ și $|m+1\rangle$ (Fig. 126) tranziția de radiofrecvență poate fi generată de un foton de frecvență $\nu = \nu_0$ deoarece se respectă legile de conservare a energiei și a momentului unghiular. Aceste principii pot fi observate în moduri diferite: tranziția cu două cuantice necesită un foton σ^+ și un foton π (adică un câmp oscilant perpendicular pe axa z nu poate induce două tranziții cuantice), trei tranziții cuantice pot fi efectuate fie printr-un σ^+ foton și doi fotoni π , sau doi fotoni σ^+ și un foton σ^- fiecare cu $\nu = -\nu_j$, etc. În acest fel, un câmp oscilant $E_x \cos \omega t$, care nu este paralel cu axa z , poate induce întregul spectru: $\nu = -$ întreg arbitrar. Un câmp magnetic oscilant perpendicular

pe axa z va permite observarea doar a tranzițiilor de ordin impar $\nu = \frac{1}{2} (q \text{ fotoni } \sigma^- \text{ și } q + 1 \text{ fotoni } \sigma^+)$.

2^{+1}

226

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Acolo unde sistemul este iradiat simultan cu două frecvențe ν_1 și ν_2 , se va observa de fiecare dată o tranziție $\nu_0 = p \nu_1 + q \nu_2$, câmpurile H_1 și H_2 fiind liniare dar înclinate față de Oz (șase feluri de fotoni prezente).

De exemplu, Fig. 126 prezintă rezultatele acestor tranziții în atomii de Na prin metode de pompare optică folosind o singură frecvență ν , experimentul realizându-se prin schimbarea θ_0 în apropierea

rezonanțelor. Rețineți că, odată cu creșterea H_{15} , tranziția pentru slab se lărgeste și apare tranziția mult mai accentuată $2\nu = \nu_0$. Prin creșterea ulterioară a H_{19} are loc tranziția cu trei cuantice, apoi tranziția cu patru cuantice și așa mai departe. Pentru o creștere în creștere, aceste linii se lărgesc rapid și prezintă schimbări radiative importante. De fapt, cu cât T mai mare (timpul mediu al atomului asupra căruia câmpul de radio-frecvență acționează) cu atât linia este mai clară, după cum reiese din a patra relație a lui Heisenberg. Valoarea de vârf pentru probabilitatea de tranziție este dată de relație

$$F \sim K_{ab} T, (6,67)$$

Fig. 127. – Linii de rezonanță magnetică Na^{23} pentru tranziții cuantice multiple.

if $K_{ab} T$. K_{ab} este un termen care asigură cuplarea între niveluri rezonante, cuplare care are loc direct sau indirect prin unul sau mai multe niveluri virtuale. Cu cât ordinea rezonanței este mai mare, cu atât K_{ab} mai mic și pentru un P observabil, este nevoie de un T mai mare.

Figura 128 prezintă spectrul de rezonanță obținut pentru iradierea atomului cu două frecvențe ν_1 ν_2 , adică tranzițiile $\nu_1 + \nu_2 = \nu_0$. Rezultatele din figură corespund: a) iradierea de către ν_1 H_r fiind de o intensitate suficientă pentru a face să apară liniile ν_1 $2\nu_1$ $3\nu_1$ ν_2 ; b) iradierea cu două frecvențe, cel

câmpul de frecvență fiind astfel încât să apară doar tranzițiile ν_1 și $2\nu_1$; dar pentru că este prezent și H_2 , apar și tranzițiile suplimentare $2\nu_1 - \nu_2$ și $\nu_1 + \nu_2$;

c) iradierea cu H_r și H_2 de amplitudine mai mare, apărând și $2\nu_2 + \nu_1$;

d) iradierea în care apar $\nu_1 - \nu_2$, $2\nu_1 - 2\nu_2$, $3\nu_1 - 3\nu_2$ etc. De fapt, tranziții de acest fel au fost observate în cazul tranzițiilor dipolului electric [371].

Calculul a tratat în mod clasic câmpul magnetic de radiofrecvență. Teoria unei perturbații oscilante care acționează asupra sub-nivelurilor stării fundamentale este suficient de completă pentru a calcula probabilitățile de tranziție între două sub-nivele, chiar dacă elementele matricei directe între cele două sub-niveluri nu există. Deși un câmp liniar $1/1$ este folosit perpendicular pe axa z care se descompune în vibrații σ^+

APLICAȚII

227

și σ^- , nu se poate obține un sistem diferențial cu coeficienți constanți într-un cadru rotativ din cauza componentei care induce tranziții virtuale între $|m\rangle$ și $|m+1\rangle$. Winter [110] a arătat cum sistemul diferențial cu un număr finit de ecuații poate fi înlocuit cu un sistem cu un număr infinit de

Fig. 128. – Liniile de rezonanță magnetică pentru iradierea atomului cu două frecvențe ν_j și ν_2 corespunzătoare pomparii optice Na^{23} .

ecuații, dar cu coeficienți independenți de timp. În acest fel, el a dat ecuații explicite pentru probabilitățile de tranziție, forma liniilor de rezonanță observate pentru atomii orientați și deplasarea radiativă. Soluția completă a ecuației Schrödinger pentru tranzițiile între două sub-niveluri atomice magnetice ale numerelor magnetice cuantice $|m\rangle$ și $|m+1\rangle$ arată că, pe lângă tranzițiile $\omega = \omega_0$, apar tranzițiile $\omega_0 = 3\omega$, $\omega_0 = 5\omega$

228

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

În cazul tranziției $k_m = 0$, câmpul H_r care induce tranziția trebuie să fie paralel cu H_0 , deoarece fotonii nu transportă un moment unghiular. Teoria arată că în acest caz toate tranzițiile sunt posibile. În cazul $\Delta m = \pm 1$, când are componente de-a lungul H_0 , toate tranzițiile $\omega = \omega_0$ sunt de asemenea posibile.

Pentru atomul iradiat cu două frecvențe și ν_2 , intensitatea liniei $\nu_0 = \nu_1 + \nu_2$ este proporțională cu $(H_1)^2 (H_2)^2$. Poziția unei astfel de linii de rezonanță este dată de relație

$$2K_f - 2K_I - 2K_S \quad ,$$

$$E - \omega \chi \quad E + \omega \chi \quad E - \omega^2 \quad E + \omega^2$$

Unde

$$E = \rho \omega \chi + \sigma \omega^2, \quad (6,69)$$

și K_1 și K_2 sunt proporționale cu intensificările câmpurilor H_r și H_2 , considerate liniare:

$$f_{12} = -\gamma^2 [H_r + H_f] \quad |I < m| \quad |J+| \quad |m+1\rangle \quad |2 \quad (6,70)$$

16

și

$$K_2 = -\rho \gamma^2 [H_r \chi + H_2] \quad |I < m| \quad |J+| \quad |m+1\rangle \quad |2. \quad (6,71)$$

Fig. 129. – Structura experimentală pentru prezentarea deplasărilor de nivel de energie cauzate de tranzițiile virtuale.

Ecuația (6.68) este valabilă pentru termenii corectivi mici din χ și K_2 . Pentru intensificări de câmp mai mari și în regiunea în care $E - \omega_1 \approx E + \omega_1$ etc., sunt cuantificări mici, (6.68) ne permite doar să identificăm liniile spectrale ale spectrului de rezonanță magnetică.

Un alt rezultat teoretic este că deplasările radiative sunt proporționale cu K_2 , în timp ce semilățimile liniilor sunt proporționale cu ω pentru linia $\omega_0 = \rho \omega$. Acesta este motivul pentru

care aceste deplasări radiative pot fi observate cu ușurință pentru linii de ordin înalt ($p + q$).

Un exemplu a fost prezentat în Fig. 24 pentru tranzițiile poli-cuantice pentru starea fundamentală Z^- – a izotopilor Hg199 ($\omega_0 = n\omega$, cu $n = 1, 3, 5, 7$). Citind de sus în jos, curbele corespund puterilor în creștere ale frecvenței radio. V_x indică valoarea tensiunii la terminalele circuitului de radiofrecvență.

APLICAȚII

229

Rețineți că radiațiile luminoase induse de laser fac posibilă și observarea aceluiași fenomen în domeniul optic [372].

Folosind o metodă generală bazată pe o descompunere tensorială a matricei densității atomice și o soluție iterativă a sistemului de ecuații de evoluție, Haroche [111], a arătat că rezonanțe magnetice observate sunt independente de mărimea momentului unghiular al stării atomice considerate și depind doar asupra naturii (orientarea sau alinierea) semnalului optic detectat și asupra caracteristicilor de excitație optică (pompare longitudinală sau transversală). Astfel, din studiul lui Hg199 (starea fundamentală) rezultă că pentru excitația în polarizare incoerentă (pompare optică longitudinală) singurele rezonanțe vizibile sunt rezonanțe de tip Winter $\omega_0 = (2n + 1)\omega$ care prezintă deplasări radiative. Intensitatea acestei rezonanțe depinde de unghiul β dintre direcția e -o de polarizare și câmpul H_0 și este proporțională cu $7I_{00} = y_x (3 \cos^2 \beta - 1)$. Astfel, intensitățile acestor rezonanțe sunt maxime pentru pomparea π -incoerentă și zero pentru $\beta = 54^\circ$ (în acest caz pomparea nu induce diferențe de populație între sub-nivelurile Zeeman ale stării fundamentale).

Pentru excitația în polarizare coerentă (pompare optică transversală) apar noi spectre de rezonanță: un spectru par $\omega_0 = 2n\omega$ și un spectru semiîntreg ω

$\omega_0 = (2n + 1)\omega$ – care nu prezintă lărgire radiativă. Intensitățile lor 2 sunt proporționale cu $\sin \beta \cos \beta$, fiind zero pentru polarizarea incoerentă ($\beta = 0$) și ($7C \setminus$

$\beta = -I$ · Toate aceste rezonanțe apar pe toate modulațiile γ ale lui ω .

Proprietățile (poziție, lățime, dependență unghiulară, intensitate) ale rezonanțelor pare, $\omega_0 = 2n\omega$, și ale rezonanțelor cu spectru jumătate întreg, $\omega_0 = (2n + 1)\omega$ – au fost studiate teoretic și experimental pentru pomparea optică de starea fundamentală Hg199 și Hg201 61^+ . Acordul dintre teorie și experiment este satisfăcător.

6.1.2.7. Teste experimentale ale cuanticei

teoria pomparii optice

Testele experimentale ale teoriei cuantice a pompei optice au fost efectuate în starea fundamentală Hg199, datorită liniilor de rezonanță

foarte ascuțite ale acestui nivel și forme simple a teoriei. Noile efecte prezise de teoria cuantică a pomparii optice sunt: schimbări ale nivelurilor de energie datorate tranzițiilor virtuale; schimbări ale nivelurilor de energie datorate tranzițiilor reale; lărgirea optică a liniei de rezonanță magnetică; modulația luminii fluorescente (L_f) la frecvențele $(\mu - \mu')$ ω ? a stării fundamentale; modulația luminii absorbite la aceleași frecvențe $(\mu - \mu')$ ($x > F$ și așa mai departe.

Aceste efecte sunt foarte mici în comparație cu lățimea naturală a liniei Γ și noi

230

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

nu se poate aștepta să obțină informații din observarea liniilor optice emise de atomi. Numai tranzițiile de radiofrecvență care raportează diferitele subniveluri ale stării fundamentale pot oferi astfel de informații.

Problema este mai întâi de a induce și detecta tranziții de radiofrecvență în starea fundamentală. Poziția și jumătatea lățimii liniilor de rezonanță observate trebuie să depindă de intensitatea luminii care iradiază, efectul perturbator prezis depinzând de această intensitate.

O metodă [38] tratează unul dintre fasciculele de lumină ca un instrument de măsurare (pomparea optică și detectarea rezonanței magnetice), iar cealaltă ca o perturbare. Această metodă este foarte flexibilă, întrucât toți parametrii celui de-al doilea fascicul pot fi variați (direcție, polarizare, distribuție spectrală), observându-se variațiile efectelor prezise de teorie. Motivele alegerii izotopului Hg199 și caracteristicile particulare ale configurației experimentale sunt descrise în [40].

a) Deplasările nivelurilor de energie cauzate de tranzițiile virtuale. Schimbarea considerată este

$$\epsilon' - \Delta E' \quad C41 \quad i - 4 \quad ii \quad] \quad , \quad ITT \quad -t \quad -t)$$

(6,72)

și se datorează lungimilor de undă optice neabsorbite de atomi. Ordinul de mărime al deplasării, semnul său și variația în funcție de λ au fost experimentali/ determinate. În primul experiment, a fost folosit aranjamentul prezentat în Fig. 129. Fasciculul 1, emis de o lampă Hg204, se propagă de-a lungul direcției lui H_0 , este polarizat liniar și pompează optic atomii Hg199 în celi de rezonanță. Rezonanța magnetică pe L_f este observată în unghi drept față de H_0 . Fasciculul 2 se propagă în direcția opusă fasciculului 1. Este emis de o lampă Hg201 și traversează un filtru optic Hg199 gros. În acest fel, nicio lungime de undă a fasciculului 2 nu poate fi absorbită de atomii de Hg199 din celi, deoarece ei sunt complet absorbiți de filtru. Fasciculul 2 poate induce astfel doar tranziții virtuale.

Hg201 este folosit ca sursă pentru fasciculul 2, deoarece componenta frecvenței

Kx se află la $33 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ de componenta — a Hg199 la frecvența Ko, adică — Ko este pozitivă. Deoarece lățimea Doppler a liniei emise este de $34 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$,

din teorie rezultă că $\Delta E'$ este maxim și deplasările luminii sunt ușor de observat. Filtrul Hg199 eliminează complet componenta— Hg201 și

3

componenta-----Hg201 este foarte departe (câteva lățimi Doppler).

În aceste condiții Kr — Ko și $\Delta E'$ sunt pozitive. Dacă fasciculul 2 este σ^+ polarizat (detectat în raport cu Ho), $z_{lj_j_} = 0$, iar subnivelul nu este deplasat 2×2 2

(Fig. 130). Astfel, singurul nivel deplasat este — — > și distanța dintre cele două + — 2 2

APLICAȚII

231

nivelurile a crescut. Dacă, în loc de o polarizare σ^+ , se folosește o polarizare σ (pentru fasciculul 2), deplasarea rămâne constantă (dată de (6.72)), dar subnivelul + — > este 2

deplasat în sus și separarea energetică a subnivelurilor \pm — scade.

2

Figura 131 arată rezultatul experimentului. Curba de rezonanță obținută atunci când fasciculul 2 este absent este trasată în centrul figurii; curba de rezonanță pentru σ^+ fasciculul polarizat 2 este desenat în dreapta, iar curba de rezonanță pentru fasciculul σ^- polarizat 2 este desenat în stânga. Cele trei curbe au aceeași jumătate de lățime (se consideră tranziții virtuale) și curba corespunzătoare fasciculului polarizat σ^- 2 este mai puțin intensă, deoarece filtrul Hg199 nu este complet absorbant, iar fasciculul 2 asigură o pompă slabă, dar de sens opus față de unul generat de fasciculul σ^+ polarizat 1.

Fig. 130. — Deplasarea subnivelului magnetic (-----a

Hg198 stare fundamentală prin iradiere luminoasă.

Pentru a studia variația $\Delta f'$ cu — Ko, se folosește o componentă Zeeman a unui izotop uniform, cum ar fi Hg204, și — Ko este variată prin scanare magnetică. Structura experimentală este prezentată în Fig. 132 [40]. O anumită valoare a lui Ho (adică a lui Kr — K02) este fixată și deplasarea $2 \varepsilon'$ este măsurată atunci când polarizarea fasciculului 1 este schimbată de la σ^+ la σ^- . Dependența lui $2 \varepsilon'$ (adică a $\Delta f'$) de (Kt — K02) este reprezentată grafic în Fig. 133. Curba are o formă de dispersie.

Amortizarea coerenței de radiofrecvență se măsoară prin metoda tranzițiilor în fasciculul 1. Are o dublă origine: relaxarea termică și relaxarea optică datorată fasciculelor 1 și 2. Întrucât nu există coerență între aceste două tipuri de relaxări, $\tau_1 = \tau_2$, și nu se modifică prin variarea $K_1 - K_2$, $\tau_1 \tau_2 \approx 0$

variația τ_1 — rezultă în variația observată a τ_1 , deoarece —

$\tau_1 \approx T_1 \tau_2$

232

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

la o frecvență fixă ω . Rezultatele experimentale sunt date în Fig. 134. Curba care reprezintă variația lui τ_1 (adică a τ_1) în funcție de $K_1 - K_2$ are $\tau_1 \approx T_1$

forma prezisă a unei curbe de absorbție. Dependența teoretică a cantităților $\Delta \epsilon'$ și τ_1 de $(K_1 - K_2)$ se potrivește destul de bine cu experimentul.

T_1

Fig. 132. — Montarea experimentală pentru studiul variației $\Delta \epsilon'$ în funcție de $K_1 - K_2$.

Fig. 133. — Dependența lui $\Delta \epsilon'$ de $K_1 - K_2$.

Fig. 134. — Dependența lui τ_1 de $K_1 - K_2$

b) Deplasarea nivelurilor energetice datorată tranzițiilor reale. În acest caz problema este de a cuantifica termenul ϵ^*

$$1 \approx 2 \Gamma (\omega_0 - \omega) T_1, \quad n + (6 \epsilon M / \hbar) \gg 1$$

(6 73)

APLICAȚII

233

datorită circulației coerentei, ϵ'' depinde de câmpul magnetic prin ω_0 și ω . Toată determinarea ϵ'' , este dispus un experiment (Fig. 135) în care —

• .

este cât mai mare posibil și $\Delta \epsilon'$ este un minim. Se caută o linie de excitație K_1 care coincide cu linia de absorbție λ_0 . În configurațiile din Fig. 132 și 135, fasciculul 1 este fasciculul de pompă îndreptat de-a lungul axei z . Fasciculul 2, îndreptat de-a lungul axei x este fie σ_+ , fie σ_- polarizat în raport cu Ox . Intensitatea liniilor de rezonanță magnetică, care este proporțională cu diferența de populații $(\sigma_1 - \sigma_2)$ este redusă de fasciculul 2. L_2 este o lampă Hg204 și o lampă Hg.

Rezonanța magnetică poate fi detectată de intensitatea absorbită de la fasciculul 2. Pentru orice polarizare a fasciculului 2, o modulație de L poate fi obținută și utilizată pentru detectare.

Fig. 135. – Structura experimentală pentru studiul deplasărilor de nivel energetic datorate tranzițiilor reale.

Fig. 136. – Deplasarea liniei de rezonanță magnetică de nivel 61^{\wedge} – Hg189 sub influența intensității luminii de pompă optică.

3

– componentă (fascicul 2 nepolarizat). The

2

Figura 136 prezintă deplasarea ϵ'' a

linia de rezonanță din dreapta (foarte lărgită prin tranziții reale) corespunde intensității 3, iar linia din stânga (mult mai ascuțită) corespunde intensității

– 3; deplasarea ϵ'' are loc pe partea câmpurilor magnetice externe puternice, din 5

$\omega / < 0$ și $\omega_e > 0$, semnul lui ϵ'' fiind determinat de $\omega\beta$ ($\omega\beta \gg \omega /$).

Din măsurători tranzitorii ϵ se determină și în funcție de $v /$ (Fig. 137). Rezultatele experimentale sunt în acord cu teoria. Variația lui ϵ'' din Fig. 137 este dată 1 3

pentru cele două componente hiperfine – și – ale Hg199. S-a verificat și proporționalitatea dintre ϵ'' și intensitatea luminii 3 (Fig. 138).

c) Lărgirea optică a liniilor de rezonanță magnetică. Trebuie să dovedim experimental că lumina de rezonanță optică folosită într-un experiment de pompă optică

234

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

determină relaxare transversală, adică amortizarea optică a coerenței radio-frecvenței σ tt este dată de

$$1 \quad 11ALI + A 1 1 2222J_ JL. 22^* *1 L 2 2\Gamma\zeta', (6,74) \Gamma 2 + (\omega\Gamma - \omega\zeta)^2 \\ T1T2 Tj > \Gamma p$$

Fig. 137. – Dependența lui ϵ'' de $v /$ (frecvența de rezonanță a stării fundamentale Hg1*9).

Fig. 138. – ϵ'' dependență de 3, intensitatea luminii de pompă optică.

unde $(T_2)^{-1}$ reprezintă dispariția coerenței radiofrecvenței stării fundamentale atunci când atomii intră în starea excitată prin absorbția fotonului și γ_1 este restituirea coerenței radiofrecvenței în timpul tranziției atomilor înapoi la starea fundamentală. .

Configurația experimentală pentru acest studiu este aceeași ca în Fig. 135. Amortizarea modulației fasciculului 2, care este proporțională cu ωt , este măsurată prin tehnica $\sim 2 \sim 2$

a tranzitorilor. S-a determinat astfel variația lui T_1 în funcție de ω /

1 3

pentru componentele hiperfine- și - ale Hg199 și în funcție de polariz-

2 2

Stările de acțiune ale fasciculului 2 (Fig. 139). Proporționalitatea dintre - și lumina τ_2

a fost verificată și intensitatea 3 a fasciculului 2 (Fig. 140).

d) Modulația luminii fluorescențe L_p la frecvențele $(\mu - \mu')$ ω / starea fundamentală. Știm din teoria pomparii optice că trebuie luate în considerare următoarele:

APLICAȚII

235

- modulația L_p datorită modulației populațiilor stărilor excitate la frecvența ω / când $L?$ este

- Γ

$b_p = \langle x \cdot \{e^{\dots}, ex \rangle \dots \dots \dots \sigma_1 \cdot i + cc, (6,75)$

$E_u = i C_0 y^2 \quad 2$

eX_0 fiind coerent și $\beta\lambda$ incoerent ($\sigma+$, $\sigma-$ sau π pur) și

- modulația L_f datorită modulației populațiilor stării fundamentale când este .

$L_f = \beta (J. D) - -, (6,76)$

$\Gamma + 1 (\omega\beta - \omega/)$

Fig. 139. - Dependența timpului de relaxare T_1 de ω / pentru hiper- și -

2 2

componente fine ale Hg19.

Fig. 140. – Dependența τ_2 de intensitatea luminii de pompare optică.

σ și I fiind coerența stării fundamentale. Primul caz corespunde mișcării T „ T

a momentului unghiular longitudinal, iar al doilea la mișcarea momentului unghiular transversal.

Această configurație experimentală este reprodusă în Fig. 132.

e) Modulația absorbției la frecvențe $(\mu - \mu')$ ω . Rezultatele teoretice pentru L_a au fost, de asemenea, verificate experimental în acest caz (amplitudinea și faza relativă la câmpul agreat cu rezultatele teoretice).

236

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

Detecția optică, folosind modularea absorbției, oferă următoarele oportunități:

- obținerea unui raport semnal-zgomot foarte mare, tranziții în modulația de absorbție fiind observabile și fără dificultățile de observare a tranzițiilor în modulația de fluorescență;

- determinarea ușoară a timpilor de relaxare transversal și longitudinal pentru $I > - >$

Întrucât semnalul de modulație de absorbție la frecvență – este o combinație liniară 2π

ale elementelor nediagonale σ^- ($|\mu - \mu'| = 1$) ale matricei de densitate;

- posibilitatea observării ecoului spin [40] pentru atomii orientați. Interesul tehnicii spin-echo este că efectul neomogenităților H_0 poate fi eliminat, permițând determinarea timpului intrinsec de relaxare transversală.

f) Alte rezultate ale teoriei pomparii optice verificate experimental. Lehman [172] a extins teoria cuantică a pomparii optice pentru o structură hiperfină în stare excitată de ordinul de mărime al semilățimii naturale. Verificările experimentale au fost efectuate pe izotopi Cd impari. Teoria lui Lehman prezice multe particularități ale ciclului de pompare legate de prezența coerențelor hiperfine (în starea excitată) și de decuplarea dintre L și J (în starea excitată) datorită câmpului magnetic:

- diferența de eficiență a ciclurilor de pompare optică în σ^+ și σ^- în câmp intermediar și astfel posibilitatea obținerii unei orientări nucleare prin pompare optică în lumină naturală. Rezultatele experimentale sunt date în Fig. 141;

- deplasarea luminii frecvenței de rezonanță magnetică în starea ground (legată de tranzițiile reale) care are caracteristici diferite

în comparație cu deplasările luminii observate de Cohen-Tannoudji [40]. Din calculele lui Lehman, lărgirea și deplasarea liniilor de rezonanță într-un câmp arbitrar sunt

$$\Delta \omega_1 = \Gamma_1 + \alpha^2 \omega_2^2$$

$$\Delta \omega_2 = \Gamma_2 + \alpha^2 \omega_1^2$$

$$\Delta \omega_1 = \Gamma_1 + \Gamma_2 \left[1 - \frac{\alpha \omega_2}{\omega_1} \right] + \alpha^2 \omega_2^2$$

$$\Delta \omega_2 = \Gamma_2 + \Gamma_1 \left[1 - \frac{\alpha \omega_1}{\omega_2} \right] + \alpha^2 \omega_1^2$$

$$(6,77)$$

$$\delta \omega_1$$

$$\delta \omega_2$$

$$- \alpha \Gamma_1$$

$$\Gamma_1 + \Gamma_2$$

$$\alpha \Gamma_1$$

$$\omega_1 + \omega_2$$

$$\Delta \omega_1 = \Gamma_1 + \alpha^2 \omega_2^2$$

$$\Delta \omega_2 = \Gamma_2 + \alpha^2 \omega_1^2$$

$$\Delta \omega_1 = \Gamma_1 + \Gamma_2 \left[1 - \frac{\alpha \omega_2}{\omega_1} \right] + \alpha^2 \omega_2^2$$

$$\Delta \omega_2 = \Gamma_2 + \Gamma_1 \left[1 - \frac{\alpha \omega_1}{\omega_2} \right] + \alpha^2 \omega_1^2$$

$$\Gamma_1 + \omega_2$$

$$(6,78)$$

unde $\omega_2 = \mu_B \hbar^{-1}$, a este constanta structurii hiperfină, iar iluminarea se face în σ_+ . Pentru iluminare în σ_- , și $a \rightarrow -a$. O origine dubla pentru

deplasarea optică a liniilor de rezonanță magnetică rezultă din teoria lui Lehman: coerența radiofrecvenței în timpul evoluției stării excitate (investigat

APLICAȚII

237

de Cohen-Tannoudji [40] și coerența hiperfină în starea excitată (investigată de Lehman [172]). Comportamentul deplasării evidențiate de Lehman se caracterizează prin faptul că într-un câmp magnetic zero

tranzițiile reale generează o precesie aparentă a spinilor nucleari în starea fundamentală, datorită precesiei hiperfine în starea excitată:

- existența unei dephasing a modulației luminii fluorescente, care își schimbă semnul la trecerea într-un câmp zero de la pompare σ (aceasta permite determinarea directă a $g/\Gamma-1$ etc.). Alte fenomene nou observate sunt date în [40], [172];

Fig. 141. – Orientarea nucleară prin pompare optică în lumină naturală [172].

- Bouchiat [162] a extins teoria cuantică a ciclului de pompare optică pentru atomii alcalini care au o structură hiperfină în stare fundamentală.

În viitor, ne putem aștepta la evoluții referitoare la următoarele subiecte [40], [172]:

- studiul teoretic și experimental al pomparii optice pentru o sursă coerentă (laser), care implică problema descrierii cuantice a fazei câmpului de radiație;
- investigarea modificărilor circulației de radiofrecvență datorate unui gaz strâns în timpul ciclului de pompare optic. O astfel de investigație ar trebui să ofere informații suplimentare cu privire la proprietățile ciocnirilor dintre atomii orientați și atomii de gaz strâns;
- studiul relației dintre efectele radiative asociate cu procesele de excitație optică și cu fenomenele de absorbție și dispersie anormală (un studiu al problemei descrierii cuantice a indicelui de refracție);
- studiul originii relaxării diversilor izotopi orientați nuclear etc

6.1.2.8. Aplicații ale metodelor optice de spectroscopie de radiofrecvență la ioni din solide. Pompare optică în solide

Metodele optice ale spectroscopiei de radiofrecvență, datând din 1949 și 1950, au fost folosite pentru a studia atomii liberi. Din 1958 [373] au fost aplicate studiului centrilor paramagnetici din cristale. Prin urmare:

- prin metode cu dublă rezonanță, factorul Landé al stărilor excitate fluorescente (nivelul $2f$, E al rubinului) a fost măsurat cu precizie;

238

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENȚĂ

- prin intermediul efectului Faraday paramagnetic sau al absorbției în lumină polarizată a fost detectată rezonanța magnetică a stărilor fundamentale (starea fundamentală rubin, Nd^{+++} în starea fundamentală sulfat de etil, centrul F în starea fundamentală KBr), detectarea

optică dovedindu-se mai sensibile decât detecția radio-electronică convențională;

– studiul absorbției individuale Kf a diferitelor subniveluri $|i\rangle$ a stării fundamentale în funcție de frecvența ν a luminii pentru diferite polarizări, P, în loc să măsoare un spectru de absorbție optică obișnuit, Kpf a furnizat informații despre natura și structura stărilor excitate, corespunzătoare diferitelor benzi de absorbție (sub-nivelurile 2F1 și 4F2 ale rubinului; nivelul excitat al centrelor KBr F);

– prin iluminarea unui eșantion cu lumină intensă de frecvență și polarizare corespunzătoare, populațiile de subnivel ale stării fundamentale pot fi modificate (pompare optică în rubin și în centrele KBr F);

– prin tehnici analoge, factorii Landé pot fi măsurați pentru unele niveluri excitate nefluorescente, cunoscute din liniile de absorbție în general largi.

a) Studiul stărilor excitate. Hutchinson [374], [375], De Groot [376] și alții [377] – [379] au studiat nivelurile de triplete fosforescente (niveluri excitate metastabile) ale multor molecule organice, prin iradierea sampiei cu lumină de lungime de undă adecvată. Nivelul $|2f, E\rangle$ (Fig. 142) de rubin este primul exemplu de sampie solid

Fig. J 42. – Schema grotriană pentru rubin.

studiat printr-o metodă [380], [381] similară cu experimentul Bitter și Brossel pentru nivelul $6^+ - HgI$ [68]. Un astfel de experiment se realizează după cum urmează [382]: sampie (un rubin roz) este plasat într-o cavitate de microunde la temperatură foarte scăzută ($1,6^\circ K$) care se află în câmpul magnetic H_0 al unui electromagnet. Acest eșantion este iradiat cu lumină verde intensă corespunzătoare benzii largi de absorbție $4d2 \rightarrow 4f2$. Nivelul 4F2 se descompune neradiativ într-un timp mai scurt de 10^{-7} s și populează cu o mare eficiență nivelul 2E a cărui durată medie de viață este de ordinul milisecondiilor. Acest interval de timp este suficient pentru a atinge echilibrul termic. La $1,6^\circ K$ numai dubletul Kramers populat este cel mai scăzut, adică $|2E, E\rangle$, care emite linia fluorescentă roșie (celălalt dublet Kramers al lui 2E este $|2E, 2A\rangle$ și se află la 30 cm^{-1} kT deasupra $|2E, E\rangle$). Într-un câmp magnetic, cel mai scăzut sub-nivel Zeeman

---a nivelului $|2E, E'\rangle$ este mai populat decât subnivelul

APLICAȚII

239

$i + \dots$ datorită din nou factorului Boltzmann. Dar conform diagramei Zeeman

eu 2 r

din 1?! linia [383], subnivelul1---emite mai multă lumină σ - (polarizată circular

într-o direcție opusă curentului de magnetizare) și subnivelul $+ -$) mai mult 2'

σ^+ lumină, Henee lumina fluorescentă totală emisă de probă are mai mulți fotoni σ^- decât σ^+ . Când proba este iradiată cu lumină de microunde de o putere suficientă (la frecvența de rezonanță a stării excitate) populațiile ----și $j+ -^$ sunt nivelate și, în consecință, intensitățile emise σ^-

iar σ^+ devin egale. Henee, dacă fluorescența probei este observată printr-una dintre radiațiile circulare, de exemplu σ^+ , și dacă se variază H_0 lent (la un câmp de microunde de amplitudine și frecvență constante), semnalul luminos crește atunci când este îndeplinită condiția de rezonanță. în starea de excitat. Lățimea liniei este de 17 G (comparabilă cu cea a liniilor epr de la starea fundamentală). În acest fel, s-a măsurat poziția exactă a centrului liniei și a dat pentru nivelul $\backslash 2E$, $E > : g-u = 2,445 \pm \pm 0,001$; $II < 0,06$, un rezultat pentru $\#u$ care este de 50 de ori mai precis decât cel dat de spectroscopia optică convențională într-un câmp de 24 kG [384]. Dacă H_0 se menține la valoarea de rezonanță și se întrerupe puterea microundelor la saturație, se obține timpul de relaxare $T\backslash$. Când această putere este întreruptă brusc, intensitatea luminii detectată de fotomultiplicator scade exponențial cu constanta de timp $T_Y - 2,3$ ms pentru $H_0 = 7$ kG.

Henee, metoda dublei rezonanțe oferă informații despre nivelurile excitate cu aceeași acuratețe ca metoda epr pentru nivelurile solului. Folosirea fotonilor optici, care sunt mult mai intensi decât fotonii cu microunde utilizați în metoda radio-electronică, dă o sensibilitate mai mare, adică se obține un efect de amplificare a acestei sensibilități (numită detecție trigger). Dar metoda dublei rezonanțe este mai puțin utilizată decât metoda epr, fiecare caz solicitând unele ajustări [68], astfel încât să fie posibil să se studieze doar nivelurile fluorescente.

Această metodă nu ia în considerare nivelurile de solide excitate neradiativ. Pentru investigarea acestui domeniu se folosește o metodă mai puțin exactă: studiul componentelor Zeeman, care oferă informații despre factorii Landé și despre intensitățile și polarizările componentelor liniei emise. Prin această metodă au fost studiate centrul F din KBr [385], banda verde rubin, $M2 \rightarrow iF2$ [386], [387], cele trei linii late de rubin R' ($4M2 \rightarrow$ [388] și natura a nivelurilor excitate ale unor linii din

spectrul Nd^{+++} în sulfat de etil [389].

b) Studiul stării fundamentale. Au fost utilizate diferite metode pentru a măsura populațiile relative ale sub-nivelurilor $| i >$ a stării fundamentale, cum ar fi metoda rezonanței radio-frecvenței utilizate în detectarea radio-electronică.

Pentru a obține o sensibilitate crescândă (detecția declanșatorului), prima tehnică utilizată a fost cea a rotației paramagnetice Faraday, sugerată de Kastler [98] și folosită de Daniels și Wesemeyer [100] pentru a detecta epr în Nd^{+++} în sulfat de etil.

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Experimente similare au fost efectuate de Chang și Burgess [390] pentru rubin și de Karlov și colab. [385] pentru centrele F din KBr.

Efectul Faraday a fost utilizat și în absorbția optică a probei care depinde liniar de populații [389], [391]. Bloembergen și colab. [392] au arătat, de asemenea, că se pot obține efecte paramagnetice de modulare a luminii în solide similare cu cele observate atunci când rezonanța Zeeman a atomilor liberi este saturată și aceștia sunt iradiați cu linia de rezonanță a unei polarizări adecvate [37], [198] , [205].

Până la apariția pompei optice, toate metodele de măsurare a populațiilor relative ale sub-nivelurilor stării fundamentale - rotația Faraday, banda largă de absorbție, banda îngustă de absorbție, modularea optică cu microunde! absorbția sau efectul Faraday – nu erau foarte diferite, deși fiecare avea o anumită aplicație.

Series și Taylor [393] și Brossel [394] au subliniat condițiile experimentale care sunt nefavorabile pentru pomparea optică eficientă a ionilor în cristale. Acestea sunt timpi de relaxare prea scurți, tranziții optice prea mici intensifică oscilatorul sau surse de lumină disponibile prea slabe. Prin urmare, pomparea optică în solide se realizează la temperatura heliului lichid, când factorul Boltzmann creează o diferență apreciabilă a populației între sub-nivelurile Zeeman ale stării fundamentale a electronilor. Pomparea optică în solide ar putea fi foarte importantă în generarea unor diferențe apreciabile de populație între sub-nivelurile nucleare, dar nu a fost niciodată utilizată din cauza dezvoltării cu succes a metodelor de polarizare dinamică [42].

O pompare optică eficientă a subnivelurilor de electroni în stare solidă este cea a maserelor cu microunde CW * în intervalul undelor milimetrice sau chiar submilimetre, unde pomparea cu frecvență radio este imposibilă. Cercetătorii au folosit până acum: schema de pompare în funcție de lățimea spectrală foarte îngustă a sursei de lumină [395] – [397] : încălzirea prin spin cu lumină nepolarizată într-o bandă optică largă [398], [399] pomparea optică a luminii polarizate în o bandă optică largă [385]; utilizarea diferitelor repopulări ale diferitelor sub-niveluri ale stării fundamentale la sfârșitul ciclului de pompare optică [400]. Laserele cu stare solidă și contoarele cuantice de radiație [403] se bazează pe pomparea optică în solide [401], [402]. La École Normale Supérieure din Paris, Margerie [388], [404], [405], a elaborat o metodă originală de analiză a structurii Zeeman a unei tranziții în solide a cărei lățime de bandă nu permite observarea directă a dublării nivelului.

6.1.2.9. Inversarea populației prin pompare optică ca metodă de declanșare a laserului rubin

Tehnicile de pompare optică sunt utilizate cu succes pentru a obține o inversare a populației în lasere cu stare solidă și vapori Cs [406] –

[410]. Primul laser rubin al lui Maiman [402] a folosit pomparea optică pentru a genera o inversare a populației între ionul trivalent de crom din rețeaua cristalină a Al_2O_3 crescut sintetic.

În prezent sunt cunoscute numeroase tranziții ionice, atomice sau moleculare, dând un spectru de linii mare care poate fi obținut prin lasere în ultraviolet, în vizibil și în infraroșu îndepărtat. Mediul activ are unele caracteristici tipice-

CW – undă continuă.

APLICAȚII

241

tics: o jumătate de lățime inițială Δv , cât mai îngustă posibil, a tranziției să fie amplifică; o intensitate cât mai mare între cele două sub-niveluri astfel încât să se obțină un efect intens la o inversiune rezonabilă a populației; o durată de viață medie a nivelului inferior, cât mai scurtă, deoarece o aglomerare a electronilor la acest nivel ar duce la o scădere a inversării populației; un mediu activ transparent la frecvența emisă, cu pierderi minime de absorbție și difuzie datorate neomogenităților mediului.

În plus, pentru o inversare a populației de pompă optică în laser este necesar un mediu activ cu o eficiență cuantică mare (o pompă optică cu fluxuri de lumină care nu sunt prea mari în comparație cu inversarea populației obținută) și cu un vârf de absorbție la vârf. intensitatea luminii de pompă.

6.1.2.10. Aplicații ale pompei optice la maser s

Maserii sunt construiți pe principiul obținerii unei distribuții a populației în subnivelurile magnetice ale stării fundamentale $2S \setminus$ a atomilor de vapori alcalini prin 2 optice.

pompă. Dacă atomii orientați se află într-o cavitate rezonantă acordată la frecvența $\nu_a = \frac{\omega}{2\pi}$, corespunzătoare tranziției hiperfină $0 - 0$ între nivelurile h

$I F_+$, $0 >$ și $I F_+$, $0 >$ unde există o inversiune a populației și dacă pierderile radio-electronice sunt suficient de mici, atunci o undă electromagnetică de frecvență ν_a va interacționa cu atomii și efectul de feedback va duce la o oscilație auto-susținută.

Pe acest principiu au fost construite diverse oscilatoare, folosind $\text{Rb}87$ [411] sau $\text{Rb}85$ [412]. Deși interesul principal al acestor oscilatoare este obținerea unei mari stabilitate a frecvenței, trebuie să ne amintim că ele permit și un studiu fin al diferitelor perturbații care acționează asupra atomilor [413]. Condiția pentru o oscilație maser auto-susținută [412] este dată de

ctn

$\Delta \nu$

f_{IQc}

1,

(6,79)

unde y este magnetonul Bohr, n numărul de atomi pe cm^3 , $\Delta \nu$ jumătatea lăţimii liniei corespunzătoare tranziţiei, un parametru luând valori între 0 şi 1 (definit prin relaţia $n_+ - n_- = an$, care caracterizează astfel randamentul pomparea optică considerată),

$\eta = \langle R^2 \rangle V_{\text{cell}} / \langle H^2 \rangle V_{\text{cavitate}}$

coeficientul de umplere şi Q factorul de calitate al cavităţii rezonante.

Rezultă că, pentru ca un maser să funcţioneze mai bine, cavităţea trebuie să aibă un factor de calitate ridicat, trebuie să conţină un număr mai mare de atomi care să fie pompaţi optic, trebuie să aibă un coeficient de umplere ridicat şi o lăţime mică a liniei de tranziţie atomică. Rezultatele referitoare la masere pompate optic sunt descrise în secţiunea care se ocupă de docuri atomice.

242

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

6.1.3. Metodele de încrucişare şi anti-încrucişare a nivelurilor atomice

Metodele de spectroscopie optică de înaltă rezoluţie prezintă trei deficienţe: un neajuns tehnologic, din cauza dificultăţii şi complexităţii măsurătorilor; o deficienţă fizică, din cauza lăţimii Doppler a liniilor spectrale care limitează puternic rezoluţia dispozitivului; şi determinarea dificilă şi ambiguă a structurii de nivel, ca urmare a profilului liniei complexe [414].

Metodele de încrucişare şi antiîncrucişare a nivelului atomic aparţin spectroscopiei de radiofrecvenţă şi sunt astfel insensibile la efectul Doppler. Cu toate acestea, interpretarea rezultatelor este adesea la fel de dificilă şi ambiguă pentru încrucişări apropiate ca şi în metoda optică. Aceste metode, asociate cu excitaţia electronilor, permit studiul unui număr mare de stări atomice excitate. De la descoperirea lor [214], semnele de trecere la nivel atomic au făcut posibile diverse determinări spectroscopice. Comparând poziţia diferitelor treceri de nivel observate cu valorile teoretice din diagramele energetice (3.30), (3.40), (3.43), (4.116), se pot obţine constantele structurii fine şi hiperfină ale stării luate în considerare. Pentru o structură hiperfină, metoda de trecere a nivelului atomic cuantifică constanta A a cuplării IJ şi constanta B a cuplării dintre momentul cvadruplu nuclear şi structura electronică a atomului. Din aceste date este posibil să se obţină şi momentul magnetic şi cvadrupolar al nucleului. Duratale medii

de viață ale nivelurilor atomice sunt determinate remarcabil de precis prin această metodă.

Printre investigațiile efectuate se numără:

- structura fină a nivelului $23P-He$ [214], obținând $2\ 291,56 \pm 0,09$ MHz pentru scindarea $23P_j - 23P_2$, valoare apropiată de cea obținută de Wiedersheim și Lamb [415] prin alte metode; și $29\ 650 \pm 280$ MHz pentru diviziunea $23P_0 - 23P_1$, aproape de valoarea optică [416];
- structura hiperfină a nivelurilor $3P$ ale Hg_{199} și Hg_{201} [417], [418], Hg_{197} [419], Hg_{197} [321], Hg_{195} și Hg_{193} [420], [421]; astfel, pentru structura hiperfină a lui Hg_{199} s-a obținut valoarea $A = 14\ 743 \pm 15$ MHz pentru constanta de interacțiune a dipolului magnetic, apropiată de valoarea directă obținută dintr-un experiment de rezonanță magnetică [422]; iar pentru Hg_{197} s-a constatat că $A = 15\ 388,9 \pm 5,4$ MHz, aproape de valoarea lui Melissinos [423], $J_{197} = 14\ 405 \pm 30$ MHz;
- trecerile la nivel din starea $3P$ pentru Cd_{111} și Cd_{113} [424] – [427], Cd_{107} și Cd_{109} [428], Cd_{107} și Cd_{109} [428], [429] și Cd_{107} [430], au condus la studii valoroase asupra acestui element ;
- metode similare au fost utilizate pentru a investiga nivelurile $3P-1-Pb$ [431] și Zn_{67} [432];
- determinarea duratelor medii de viață pentru nivelurile S ale Ta [433], $3P$ ale Li

y

[434], $2P$ din Cd [435] etc., oferă noi posibilități ;

- trecerile la nivel ale Li [436], [437] și Rb , Cs și Na [438] – [441] sunt o primă extensie a acestei metode la elementele alcaline, deși este mai puțin precisă decât alte metode, în special pentru Na [438], ca urmare a numărului mare de treceri la despărțiri apropiate de lățimea naturală a nivelului Trecerii;
- au fost propuse și studiate teoretic determinări ale structurii fine a efectului H și λ prin metoda trecerilor la nivel atomic [2021];

Tabelul 10

A. Încrucișarea nivelurilor atomice excitate optic

Nivel	X(Å)	Tranziție	Izotop	Structură măsurată (MHz)
		Crossing H (G)	Ref.	
63A	253763	$\Pi - 6\%Hg_{197}\Delta$	$(63\ \Pi, 3\Gamma_2 - 63\ P_{1/2}, 2)$	$= 23\ 083,4 \pm 6,7$ [416], [419]
23 P	10 830,34	$23\ P_2 - 23S_{1/2}He_4\Delta$	$(3P - 3P_2)$	$= 2291,56 \pm 0,09$ [214]
				$\Delta (3P_0 - 3P_1) = 29\ 650 \pm 280$
$\&P_{3/2}$	141,25	$\pm 0,30$	$Cs_{131}(F, mF)$	$(F', \tau p') = (3, -3) (2, -1)$ [549]

$(F, mF) (F', mF') = (4, -4) (3, -2)$
 136,65 $\pm 0,30$
 72 P3I2 Cs131(F, mF) (F', mp') = (4, -3) (3, -1)
 169,90 $\pm 0,30$ [549]
 &P2I2 Cs133(F, nip) {F', nip') = - , _ Ai í A, . 2
 '2*12'i)50,55 $\pm 0,50$ [549]
 irP3/2 Cs132(F, mp) (F', mF') = 2-, _AWA, . 2 '2 * * 2
 'Ai 2 1135,5 $\pm 0,7$ [549]
 ^2P3i3 K39(F, mF) (F', mF') = (2, -2) (1, 0) (3, -2) (2,
 0) (3, -3) (2, -1) (3, -1) (2, 1) 3,02 6,75 8,21 12,21[550]
 41 Pi 41 50 -44ЛCa43(F, mp) (F', mF') = A, Ai (1, Ai . 2 ' 2
 ' 1 2 ' 2 1 42,8[561]]

(Continuare tabelul 10)

b. Încrucișarea nivelurilor atomice excitate prin bombardarea electronică transversală

Nivel atomic (MHz)	X(Â) Durată de viață medie (10~8s)	Izotop de tranziție Ref.	Structură măsurată
33P 388933P	-23 SHE4Δ(33 Po - 33 P2)	= 8300 ± 400 Δ(33 Pi - 33 P2) = 658,558,9 $\pm 0,5$ [542]	
	He3Δ(33 P2,3/2 - 33 P215/2)	= 640 ± 1	
43P 318843 P	-23 SHE4Δ(43 Po - 43 P2)	= 3500 ± 500 Δ(43 Px - 43 P2) = 269,0 $\pm 0,116,7 \pm 1$ [542]	
	He3Δ(43 P2,3/2 ~ 43 P2,5/2)	= 224,1 $\pm 0,2$	
53P 294553 P	-23 SHE4Δ(53 Po - 53 P2)	= 1550 ± 300 Δ(53 Px - 53 P2) = 135,5 $\pm 0,120,7 \pm 2$ [542]	
	He3Δ(53 P2>3/2 - 53 P215/2)	= 113,5 $\pm 0,5$	
63P 282963 P	-23 SHE4Δ(63 Po - 63 P2)	= 1200 ± 400	
	Δ(63 Px - 63 P2)	= 77,27 $\pm 0,0728 \pm 6$ [542]	
	He3Δ(63 P2,3/2 - 63 P2,5/2)	= 64,0 $\pm 0,2$	
73P 276473 P	-23 SHE4Δ(73 Pr - 73 P2)	= 48,43 $\pm 0,1525 \pm 8$ [542]	
	He3Δ(73 P213/2 - 73 P215/2)	= 38,9 $\pm 0,2$	
83P 272383P	-23 SHE4Δ(83 Po - 83 P2)	= 300 ± 200 Δ(83 Px - 83 P2) = 32,49 $\pm 0,1628 \pm 8$ [542]	
	He3Δ(83 P213/2 - 83 P2)6/2)	= 26,1 $\pm 0,3$	
9sp 2696937>-235He'	Δ(93/'1 - 93 p2)	= 22,8 $\pm 0,8$ [542]	
33P 587633 D	- 23 PHe4 He3Δ(32ű2 - 33A)	= 72,5 $\pm 0,5$ Δ(333>316/2 - 33/>3,7/2) = 55,8 $\pm 0,81,7 \pm 2$	
43Z> 447143 D	- 23 PHe4 He3Δ(433»2 - 43Я3)	= 35,8 $\pm 0,4$ Δ(43 7>3,5/2 - 43 П3,7/2) = 28,4 $\pm 0,4$ [5±0,4]	
53D 402653D	- 23PHe4 He3Δ(53 D2 - 53 D3)	= 20,3 $\pm 0,3$ Δ(53 Z>3,5/2 - 53 и>3)7/2) = 15,2 $\pm 0,135,9 \pm 0,8$ [542]	
63 D 382073D	- 23PHe4 He3Δ(63 Z>2 - 63 Z>3)	= 12,2 $\pm 0,3$ Δ(63 Z>3)6/3 - 63 Z>3)7/2) = 9,1 $\pm 0,38,2 \pm 08$. [542]	
7a D 370573D	- 23 PHe4 He3Δ(733)2 - 733>3)	= 7,3 $\pm 0,4$ (Δ73 D,,,/, - 73 3>3,7/2) = 4,8 $\pm 0,419 \pm 7$ [542]	
iap 1278553F	-33DHe4Δ(53Г3 - 53F4)	= 2063 ± 2 [542]	
34ű 667831D	-21PHe3Δ(34П2и3/2 - 34Д218/з)	= 138 $\pm 2,51,2 \pm 0,3$ [542]	
44Z) 4922	He3Δ(41Z)2,3/2 - 41η215/2)	= 102 $\pm 1,54,1 \pm 0,5$ [542]	
5rZ> 438851D	- Z1 PHe3Δ(51Λ,3/2 - 510215/2)	= 93,8 $\pm 0,94,9 \pm 0,5$ [542]	
64f> 414461 Z)	- 21 PHe3Δ(64A,3/2 - 642)2,5/2)	= 89,7 $\pm 0,96,1 \pm 0,6$ [542]	

74Z> 400971D – 21PHe3Δ(74 7)2_{13/2} – 71 Z>2(6/3) = 118 ± 1,27,1 ± 0,8 - [542]

246

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

- trecerea la nivel în starea 6lPx – Hg199 [442] a permis determinarea duratei medii de viață a acestui nivel și a constantei A ;
- indicarea efectelor combinate Stark și Zeeman pentru nivelurile 32P – Li [436] și 6l/[^] – Hg199 [443] este un alt mare succes al metodei de trecere la nivel atomic.

De remarcat în sfârșit rezultatele valoroase ale lui Descoubes [444] privind măsurătorile prin intermediul încrucișărilor la nivel atomic He4 și He3, excitația fiind efectuată prin bombardament electronic transversal. Tabelul 10 oferă unele dintre datele obținute prin metoda încrucișării la nivel atomic.

6.2. Aplicații ale pomparii optice în chimie

Metodele optice de spectroscopie de radiofrecvență oferă informații despre energia de interacțiune hiperfină, despre interacțiunea Zeeman, despre gradientul câmpului electric la nucleu etc., pentru stările solului și excitate, care verifică funcțiile de undă deduse pentru atomii cu mulți electroni. Acest lucru face ca tehnica să fie importantă pentru chimia teoretică.

Pentru atomul cu un electron impar într-o stare 5, acordul dintre teorie și experiment arată acuratețea descrierii funcției de undă a distribuției electronilor în regiunea nucleară. Un alt exemplu este cel al atomilor cu un număr impar p de electroni, unde interacțiunea de configurare poate fi aplicată atât la explicarea mărimii, cât și la apariția interacțiunii hiperfine. Acesta este cazul atomului de azot studiat de Holloway [177] și Anderson [178], unde trei electroni impari există în cele trei stări 2p care ar putea da o interacțiune hiperfină zero prin interacțiunea de contact Fermi, dar unde o constantă de cuplare hiperfină de 10,45 MHz a fost observat.

Multe alte cantități determinate în experimentele de pompare optică sunt importante în chimia teoretică, cum ar fi factorii Landé ai nivelurilor atomice și momentul cvadropolului nuclear.

6.2.1. Interacțiuni intermoleculare

Studiul coliziunilor atom – atom sau atom – moleculă este fundamental în chimie pentru obținerea de informații despre molecule, cum ar fi interacțiunile intermoleculare din deplasarea interacțiunii hiperfină datorată presiunii [352] sau din studiul relaxării spinului [128]. Formarea unui complex molecular între un atom orientat optic și o moleculă de gaz strânge (ca în cazul rubidiului și benzenului) este detectată prin observarea stărilor de relaxare și a deplasării interacțiunii hiperfină cu presiunea [345], [445]. Pomparea optică permite deci studiul unui echilibru de reacție complex și determinarea energiei de activare și a valorilor constantelor de echilibru.

APLICAȚII

247

6.2.2. Cinetica chimică

Utilizarea atomilor pompați optic pentru determinarea concentrațiilor de radicali liberi într-o anumită reacție chimică [446] permite investigarea cineticii reacției radicalilor liberi. Când radicalul liber se ciocnește cu un atom orientat, are loc un schimb de spin. Spinul radicalilor liberi are o scurtă relaxare, datorită cuplării cu momentul unghiular de rotație și perturbării stărilor de rotație prin ciocniri cu atomii și moleculele vecine. Efectul net este o scădere a timpului de relaxare al atomului pompă. Deoarece secțiunea transversală a ciocnirii de schimb de spin dintre atom și radicalul liber este constantă și, deoarece timpul de relaxare a radicalului poate fi constant, cursul de schimb al timpului de relaxare aparent al speciilor pompate va fi egal cu cursul de schimb al radicalului liber. concentrarea speciilor. În observarea rezonanței magnetice prin metoda schimbului de spin, putem determina concentrația speciilor moleculare în funcție de timp. De exemplu, dacă atomii de hidrogen sunt produși printr-o fotoliză a hidrocarburilor, rata de dispariție a acestora poate fi măsurată prin observarea scăderii temporale a intensității de tranziție hiperfine de 1420 MHz. O descriere detaliată a studiului cineticii chimice prin pompare optică este dată în [446], [447].

6.2.3. Structura moleculară

Pe lângă investigarea structurilor atomice ale ciocnirilor atom – atom și atom – moleculă și a reacțiilor chimice, se pot face investigații directe asupra structurii moleculare prin pompare optică. Moleculele și moleculele radicale au un moment unghiular de rotație care este perturbat de ciocnirea cu atomii vecini cu moment unghiular orientat. În acest fel poate fi observată pomparea optică a stărilor moleculare excitate. Prin detectarea polarizării fluorescenței a stărilor moleculare excitate, tranzițiile de rezonanță magnetică pot fi detectate în stările moleculare excitate; o asimetrie a populației, creată de pomparea optică, este prezentă între subnivelurile magnetice ale unei stări de electroni moleculari. Pentru ca tranzițiile de rezonanță magnetică să aibă loc la frecvența radio sau la microunde, câmpul de frecvență radio trebuie să fie foarte intens pentru a induce tranziții în timpul vieții medii a stării excitate. În acest fel, inversiunile populației datorate reacțiilor chimice, mai degrabă decât la pomparea optică, au fost detectate optic în stările excitate moleculare [448], [449].

Dehmelt și Jeffers [450] au reușit să alinieze ionul molecular H prin fotodisociere selectivă.

6.3. Aplicații industriale

6.3.1. Magnetometre bazate pe fenomenul de pompare optică

Chiar și acum, măsurarea amplitudinilor câmpului magnetic este o operație delicată și dificilă. Există o mulțime de metode de măsurare

și toate sunt utilizate frecvent; dar niciuna nu este cu adevărat satisfăcătoare. Metodele clasice care oferă o acuzare destul de bună

248

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Utilizare plină: forța electromotoare generată de variația fluxului într-un circuit J închis; efectul Hall; și orientarea unui mic magnet într-un câmp magnetic.

Aceste metode au un dezavantaj comun prin aceea că toate se bazează într-un fel pe proiecția câmpului care trebuie măsurat pe o axă de referință. Dacă se studiază un câmp uniform de direcție cunoscută, defectele de orientare, deși critice, sunt mai puțin probabile. Dar când direcția și amplitudinea câmpului variază sensibil în funcție de poziție, trebuie luate precauții speciale pentru a obține o precizie de 10^{-3} și este aproape imposibil să se obțină o precizie de 10^{-4} (cu excepția cazului câmpului geomagnetic).

6.3.1.1. Magnetometre bazate pe metode radio-electronice

a spectroscopiei de radiofrecvență

Este clar că amplitudinea câmpului magnetic ar putea fi măsurată prin fenomene conectate liniar cu acesta. De exemplu, în efectul Zeeman componentele unei linii spectrale au o separare proporțională cu câmpul aplicat.

În spectrul vizibil ordinele de mărime sunt foarte nefavorabile: într-un câmp de 10^4 G, componentele Zeeman sunt distanțate prin separări de ordinul 1 Å. Există însă o soluție elegantă la problema măsurării câmpului magnetic: în loc de studiind efectul Zeeman al unui nivel spectral, se studiază efectul Zeeman al unui nivel de energie. Distanța sub-nivelurilor magnetice este zero și crește liniar cu câmpul, iar tranziția între două sub-niveluri adiacente are loc la o frecvență proporțională cu câmpul magnetic aplicat. Astfel de tranziții pot fi observate prin rezonanță magnetică.

Ținând cont de originea magnetismului substanței, în practică pot fi utilizate două intervale: 8 MHz G⁻¹ pentru magnetismul electronic; și 4,25 kHz G⁻¹ (pentru proton) pentru magnetismul nucleelor atomice. Frecvențele de interes sunt în domeniul de frecvență radio, care se extinde de la câteva zeci de Hz până la lungimi de undă submilimetrică. Dar comoditatea dispozitivelor și necesitatea utilizării circuitelor rezonante de dimensiuni rezonabile limitează domeniul de frecvență radio la o bandă de 1–3500 MHz. Astfel, rezonanța electronică permite măsurători de câmp de la 0,018 la 1500 G (50–4000 MHz), iar rezonanța de protoni permit cele de la 1 la 100 000 G (4–400 MHz). Pentru a utiliza dispozitive mai simple, limita superioară este redusă cu un ordin de mărime.

a) Rezonanța protonică detectată prin metode radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență. În domeniul convențional rezonanța protonilor este ușor de observat între 500 și 100 MHz (120–24 000 G). Momentul protonului este cunoscut cu o precizie de 5×10^{-6} [451].

Deoarece liniile cele mai ascuțite obținute au o jumătate de lățime de 2×10^{-6} G, valorile absolute ale câmpurilor magnetice pot fi determinate cu o precizie de 5×10^{-6} , iar valorile relative cu o precizie de 10^{-6} (lățimile liniilor nu sunt importante)

Măturarea alternativă a câmpului studiat nu reprezintă un dezavantaj serios deoarece efectul magnetizării nucleare poate fi neglijat. Astfel, câmpul nu este perturbat de măsurare. Măsurarea se face practic instantaneu în intervalul menționat dacă se folosesc soluții apoase concentrate adecvat de săruri paramagnetice. Al treilea factor care trebuie luat în considerare este volumul minim.

APLICAȚII

249

în care trebuie efectuată măsurarea. Béné et al. [273] a produs capete de rezonanță în care sampie filis un volum de 1 mm^3 [273], [452] iar măturarea câmpului magnetic a fost înlocuită cu o frecvență nemecanică [453]. Deoarece efectele de relaxare și formele tranzitorii sunt strâns legate de neomogenitatea câmpului magnetic [454], au devenit posibile investigații privind sistemele cu bobine Helmholtz [455] și Long [456].

Rezonanța $\text{Li}7$ și $\text{D}2$ permit reducerea intervalelor de frecvență cu factori de 2,5 și, respectiv, 6,5. Pentru a obține rezonanțe de protoni la frecvențe joase, au fost concepute multe configurații experimentale [457] – [459] care permit explorarea câmpului până la 1 G. La frecvențe joase (pentru a măsura câmpuri mici) un dezavantaj este prezentat de capătul de măsurare, care crește considerabil (observarea unei rezonanțe protonice în intervalul 8–2 kHz necesită eșantioane de 0,5–2 l). Astfel, sub 100 kHz, sunt preferate rezonanțe electronice.

b) Rezonanța electronică în câmpuri magnetice mici detectate prin metode radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență. Odată cu descoperirea rezonanței electronilor cu radicali liberi, unde jumătatea lățimii liniei este de ordinul 1G, rezonanța electronică a fost investigată în legătură cu măsurarea câmpurilor magnetice slabe (20–150 G), care sunt atât variabile rapid, cât și neomogene. (cazul sincrotonului cu protoni). Mai târziu, descoperirea rezonanței electronice a soluțiilor de Na în amoniac lichid cu linii de rezonanță de 25 mG jumătate lățime a făcut posibilă măsurarea câmpurilor magnetice mici cu o eroare absolută de 2 mG.

În concluzie, metodele radio-electronice de spectroscopie de radiofrecvență oferă o măsurare instantanee și absolută a câmpurilor magnetice de la 0,01 G la sute de mii de G (disponibile în prezent). Rezonanța nucleară este utilizată în general pentru studii de înaltă precizie în câmpuri de peste 0,1 T (1000 G). Precizia este 10^{-6} – 10^{-7} în măsurători relative și 10^{-5} – 10^{-6} în măsurători absolute. Aceleași dispozitive și metode de observare pot fi utilizate și pentru rezonanțe electronice în intervalul 500–1000 G cu probe speciale (DPPH, NaNH_3 , carbon); precizia variază între 10^{-3} și 10^{-4} .

c) Metode de înaltă precizie pentru câmpuri magnetice slabe. Metodele obișnuite menționate mai sus nu mai sunt precise în câmpurile magnetice slabe, deoarece momentul magnetic macroscopic al sampiei este

proporțional cu câmpul de antrenare H_0 , iar toate efectele care pot fi măsurate radio-electronic prin metodele clasice sunt proporționale cu momentul. Prin creșterea momentului sampe pentru a compensa efectul de termen $v^3/2$ (factorul de calitate al bobinelor poate rămâne sensibil constant) Béné, Rocard și colab. [460] a rafinat tehnica de obținere a semnalelor lizibile în câmpul Pământului, câmpul fiind măsurat cu o precizie de 10^{-4} .

Metoda lui Varían și Packard [460] permite măsurarea câmpului Pământului cu o precizie de 10^{-5} . De asemenea, oscilatorul lichid al lui Abragam, Solomon și Combrisson [460] oferă o precizie de 10^{-6} în câmpuri slabe. Principiul este similar cu metoda lui Varían și Packard; momentul eșantionului este crescut artificial și apoi este plasat într-un câmp de conducere slab. Această a doua metodă folosește și efectul Overhauser descoperit în 1953 [188], pentru a multiplica aparent momentul protonului în apă.

250

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

6.3.1.2. Magnetometre cu pompare optică

Interesul pentru măsurarea câmpurilor magnetice slabe s-a dezvoltat în ultimii ani ca urmare a sateliților și a sondelor spațiale. Dispozitivele clasice ar putea face măsurători de câmp magnetic la altitudini mari și chiar în jurul Lunii [461]. Dar măsurătorile spațiale necesită o cunoaștere precisă atât a valorii generale a câmpului magnetic, cât și a variației sale în timp. Dispozitivele clasice au o constantă de timp prea mare pentru a detecta variații rapide și sunt sensibile la direcția câmpului magnetic (aceasta necesită stabilizarea permanentă a rachetei).

Numai, magnetometrele bazate pe fenomenul de rezonanță magnetică sunt necesare din cauza sensibilității ridicate necesare, a preciziei (măsurarea intensității câmpului magnetic este redusă la cea a frecvenței) și a independenței direcției câmpului magnetic.

Magnetometrele care utilizează rezonanța magnetică detectată prin pompare optică [23] sunt în mare parte necesare pentru măsurarea câmpurilor magnetice mici, deoarece sunt instrumentele cele mai precise și sensibile din acest domeniu. Designul lor încorporează tranziții Zeeman de joasă frecvență $\Delta F = 0$, $\Delta m = 1$ ale atomilor alcalini sau tranziția Zeeman $\Delta m = 1$ din starea metastabilă $23S1$ a lui He. Astfel, într-un câmp slab, frecvența de rezonanță este o funcție liniară a câmpului.

(6,80)

pentru E_1 , și

$H \cdot B \quad H \quad S_j$

21

(6,81)

1

$V - \mu_B H \mp S_j$

1

$V_f, -$

2

(6,82)

pentru cele două stări hiperfine ale atomului alcalin stările fundamentale ale spinului nuclear I. (3A

De exemplu, în cazul lui K39 $I = \frac{3}{2}$, $2I + 1 = 4$, $S_j = 2I$!, într-o geomag-

câmp netic de 0,4 G, frecvența de rezonanță ν_F este situată la aproximativ 279 940 kHz, astfel încât

$U \gg n$

$\nu_{F1} - \nu_{F2} = 2g\mu_B = 159 \text{ Hz.}$

h

Acest lucru este mic în comparație cu împărțirea rezonanțelor Zeeman de ordinul doi produse de scindarea electronului și spinului nuclear, care împarte liniile Zeeman ale fiecărei stări hiperfine în componente $2F$, cu o separare proporțională cu pătratul câmpului:

Δf_0

(6,83)

h

APLICAȚII

251

Here $(\Delta f_0 / h) K_{\text{HF}} = 461 \text{ MHz}$ (structură hiperfină în câmp zero) și $\nu_F = 280 \text{ kHz}$. Astfel, $\Delta \nu = 340 \text{ Hz}$. Pentru $F = 2$, se observă patru componente (a, b, c, d) și pentru $F = 1$ două componente (e, f), așa cum se arată în Fig. 143.

Intensitățile relative ale acestor componente depind de condițiile de pompare optică. Dacă notăm cu $x = \mu_B H / h \nu_F$ frecvența componentei a ($F = 2$, tranziție $m = 2 \rightarrow 1$), rezultă că

1

3 x

$$\nu_a = -x \cdot 10^4$$

$$2 \cdot 2 \cdot \frac{A \cdot E_0}{h} \cdot J$$

$$= -x(1 + 3,26 \cdot 10^{-6}x) \cdot 2$$

$$(6,84)$$

$$2$$

Măsurând frecvența ν_a , găsim x și H_0 . O linie de rezonanță magnetică în cazul pompării optice are o jumătate de lățime de 10 Hz; dacă putem localiza centrul liniei cu o precizie de $\pm 0,1$ Hz, valoarea câmpului magnetic poate fi cunoscută cu o precizie de $\pm 10^{-7}$ G.

Fig. 144. – Schema bloc a unui magnetometru bazat pe pompare optică.

S – sursă de lumină; P – polarizator circular; l – lentile; C – rezonanță celi; RF – bobină de radiofrecvență; G – generator de radiofrecvență; f – celi foto-electric; A – amplificator; CF – compensator de fază; S. M. – servomecanism; M – modulator.

Fig. 143. – Structura hiperfină a liniei de rezonanță K38 în câmpul magnetic al Pământului ($H_0 = 0,4$ G).

Principiul unui magnetometru Cs este dat în Fig. 144 [462]. Lumina optică de pompare este obținută dintr-un tub de descărcare (S). Este polarizat circular (P) și apoi focalizat de o lentilă (Z) pe celi de rezonanță (C) care conține vapori de metal alcalin (aici, vapori Cs). Lumina transmisă este din nou focalizată cu o lentilă (Z) pe un celi fotoelectric (f) al cărui semnal este mărit de amplificatorul (A). Rezonanța este detectată prin metoda optică a lui Dehmelt [81].

252

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

Tranzițiile de rezonanță sunt generate de un câmp de înaltă frecvență ($\nu \sim 160 \text{ kHz}$, de la bobinele Helmholtz RF, furnizate de un generator G. Acesta este modulată în frecvență la 80 Hz, pentru a mătura linia de rezonanță pe fiecare dintre valorile sale medii. În consecință, coeficientul de transmisie a luminii al rezonanței este de asemenea modulată și celi fotoelectric detectează un semnal de 80 Hz.

Fig. 145 prezintă, o fază de semnal detectată, în raport cu modulația inițială a semnalului, depinde de poziția medie a frecvenței în raport cu centrul liniei de rezonanță. Aplicarea

Hz

la 80

două semnale

pompare.

Fig. 145,— Semnalul detectat într-un magnetometru bazat pe optic
într-o în direct

pe un comparator de fază apare un semnal de eroare (Fig. 145) care declanșează servomecanismul (S. M3), iar acesta setează frecvența generatorului (G) la frecvența de rezonanță rigii. Semnalul de ieșire al generatorului este alimentat de sistem de numărare sau poate fi trimis discriminator al cărui semnal de ieșire înregistrează intensitatea câmpului magnetic.

Proiectarea unui magnetometru bazat pe pompă optică ridică dificultăți tehnico-logice importante, cum ar fi obținerea unei surse de lumină stabilă, construirea unui generator de înaltă frecvență foarte stabil, capabil de o modificare rapidă a frecvenței etc. Componentele unui magnetometru cu pompă optică sunt discutate în [140], [1462] – [466]. Magnetometrele Industriale bazate pe pompă optică [462] au o sensibilitate de $0,1 \gamma^*$ și o constantă de timp de 10^{-1} s. Magnetometrele care utilizează pomparea optică, având o sensibilitate de $10^{-2} \gamma$ sunt acum construite în laborator. Printr-o tehnică specială, mărimea câmpului magnetic poate fi înregistrată în timp.

6 3.1.3. Magnetometre optice de pompă pentru orientarea navelor spațiale

Pomparea optică poate fi, de asemenea, utilizată pentru a construi magnetometre pentru determinarea orientării navelor spațiale. Ele se bazează pe fenomenul de pompă optică în heliu [216], [466] – [468]. Acest tip de magnetometru măsoară componenta câmpului magnetic de-a lungul axei optice principale a aparatului, fiind foarte sensibil la orientarea axei aparatului în raport cu câmpul magnetic extern.

Deși putem obține vapori saturați de metale alcaline numai în celule încălzite, stabilizate termic ($120-130^\circ\text{C}$ pentru Na^{23} , 47°C pentru Rb^{87} etc.), heliul poate fi pompat optic la orice temperatură. Atomii He pot fi parahelium și ortohelium. Parahelium este diamagnetic; ortohelium este paramagnetic. Durata medie de viață a stării fundamentale a ortoheliului este de aproximativ 1 ms și, prin urmare, o cantitate mare.

* $1 = 10^{-5} \text{ G}$.

APLICAȚII

263

Ortoreliu metastabil poate fi obținut prin excitația de descărcare a heliului de gazcon (Fig. 146). Într-un câmp magnetic, termenul 2351 se împarte în trei sub-niveluri Zeeman:

$$E_m = -g \mu_0 (6,85)$$

unde $m = 0, \pm 1$, iar distanța dintre aceste sub-niveluri este $\Delta E = g \mu_0 \hbar$ ($g > 1$ factorul Landé al electronului liber).

Iluminând gazul cu lumină nepolarizată, $\lambda 10\ 829\ \text{\AA}$, trimite atomii de He din starea metastabilă $23S$ în starea excitată $23P$ ($\tau = 10^{-8}\text{s}$). Termenii $23P_X$, $23P_2$, $23P_3$ sunt foarte apropiați unul de celălalt și, astfel, coliziunile atomice egalizează densitatea populației sub-nivelurilor stării excitate în timpul său mediu de viață, probabilitățile de tranziție la fiecare sub-nivel al stării fundamentale fiind la fel.

Probabilitatea de absorbție a luminii P_0 de către atomi din subnivelul $|m\rangle = |0\rangle$ este mai mare decât probabilitățile $P_r = P_{-r}$ ale subnivelurilor $|m\rangle = |\pm 1\rangle$ și astfel iluminarea cu heliu cu $\lambda 10\ 829\ \text{\AA}$ lumină nepolarizată duce la scăderea subnivelului $|m\rangle = |0\rangle$ densitatea populației, iar la creșterea densității populației de niveluri $|m\rangle = |\pm 1\rangle$, intensitatea luminii Traversarea celilor de absorbție fiind în acest fel crescută. Un astfel de fenomen are loc numai atunci când fasciculul de lumină de egalizare se propagă de-a lungul direcției câmpului magnetic extern H .

Fig. 146. – Schema grotriană pentru tranzițiile $|23P_0\rangle \rightarrow |23S_0\rangle$ iar eu $23P_{\pm 1} \rightarrow 23S_{\pm 1}$ din He.

Dacă între direcția câmpului magnetic și cea a fasciculului luminos există un unghi θ , probabilitățile P_0 , $P_{\pm 1}$ sunt modificate. Odată cu creșterea θ , $P_{\pm 1}$ crește și P_0 scade; pentru $\theta = 54^\circ 43'$, $P_x = P_0 > P_v$ Semnalul 5 depinde de unghiul θ după cum urmează:

$$- (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$2$$

$$(6,86)$$

[466] și este reprezentat în fig. 147.

Pentru celi de absorbție plasați într-un câmp de radiofrecvență există o modificare importantă a mărimii semnalului la frecvența de rezonanță care egalizează densitățile populației între subnivele. Măsurând frecvența de rezonanță va da $\propto \theta$ conform (6.84).

Principiul unui magnetometru bazat pe pomparea optică utilizat pentru detectarea orientării este desenat în Fig. 148. În celi de absorbție, două surse de câmp constant.

264

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Fig. 147. – Dependența mărimii semnalului S/S_0 de unghiul θ [23].

Fig. 148. – Schema unui magnetometru bazat pe pomparea optică utilizată pentru orientarea navelor spațiale.

Hoi, $D \gg$ – alimentarea bobinelor Helmholtz care generează un câmp magnetic constant; G-generator pentru S – lampă și C-alimentare celi ;

S – El lampă ; C–resonance celi ; L – lentile ; D – fotodetector ; G I. –generator de puise; Gi – generator de control pentru generatorul de puise; DS – detector sincron; Y– amplificator; O –syn-cronizer; V– voltmetru electric.

APLICAȚII

256

(H_{01}), (H_{02}) creează câmpul magnetic H_0 a cărui magnitudine și direcție pot fi modificate în mod arbitrar pentru a urma câmpul geomagnetic. Generatorul (G) alimentează lampa de heliu (S) și celii de absorbție (C), conducând la o concentrație mare de ortohelium. Aparatul este într-un scut Mn-metal ca ecran împotriva câmpului magnetic extern.

Paralel cu H_{02} (GI) este introdus un generator de puise dreptunghiular (CI), care este declanșat de generatorul G. Semnalul la ieșirea amplificatorului (Y) a căzut pe detectorul sincron (PS), fiind înregistrat pe un voltmetru electronic (K).). Dacă direcția constantă a câmpului magnetic este paralelă cu axa optică a aparatului, absorbția luminii va fi aceeași ca și în absența pușilor. Dacă direcția câmpului Pământului nu coincide cu direcția axei optice, atunci curentul dreptunghiular creează o asimetrie a semnalului. În acest caz, detectorul fotosensibil ($Z>$) înregistrează modulația intensității luminii. Astfel, orientarea axei aparatului în raport cu câmpul extern poate fi verificată prin absența semnalului la aparatul de ieșire V.

Acest magnetometru permite detectarea variației câmpului magnetic $10^{-7}G$, atunci când orientarea este modificată în raport cu axa optică a aparatului. Câmpul magnetic poate fi detectat la distanțe mai mari de 80 000 km față de Pământ.

6.3.2. Docuri atomice folosind pompă optică

Timpul are o particularitate deosebită în comparație cu alte mărimi fizice: nu numai că trebuie definită unitatea sa, dar trebuie și o origine definită. Până de curând, măsurătorile de timp se făceau cu referire la corpurile cerești.

Sunt definite trei scale de timp independente [469]: Universal Time UT, care provine din rotația Pământului; Ephemeris Time ET, furnizat de mișcarea orbitală a Pământului în jurul Soarelui și obținut în principiu din măsurători ale longitudinii solare aparente; și Timpul atomic AT, bazat pe măsurarea unei frecvențe stabile a unei rezonanțe atomice (întâmplător frecvența de tranziție între niveluri $|F = 4; m_F = 0\rangle$ și $|F = 3; m_F = 0\rangle$ a solului $2S_{1/2}$ starea atomului Cs^{133} , netulburat de câmpuri externe). O scară practică rezultă din combinarea a două dintre ele: Timpul Universal Coordonat (UTC) care are stabilitatea timpului atomic AT și agréés cu Timpul Universal UT2 corectat pentru neregulile datorate oscilației polare a Pământului și variației sezoniere a Rotația Pământului.

Docurile atomice oferă o scară de timp prin însumarea unităților de timp obținute din măsurătorile oscilației unui standard atomic. Problema practică cu docurile atomice este de a obține o frecvență exactă în funcție de scara JT sau UTC. Proiectarea unui standard atomic

necesită un dispozitiv pentru obținerea unei linii spectrale de microunde (1–150 GHz) și o metodă de determinare a centrului liniei (adică, măsurarea exactă a frecvenței centrale a liniei spectrale obținute).

O linie spectrală pentru utilizare într-un standard molecular trebuie să aibă o lățime relativă mică

» o intensitate mare, și o frecvență centrală cât mai independentă de v

condițiile experimentale. Deoarece probabilitatea de emisie spontană este mică,

256

METODE OPTICAI DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENTA

se folosesc linii de tranziție induse. În astfel de condiții, dacă Δt este timpul de interacțiune al sistemului atomic sau molecular cu câmpul de înaltă frecvență, jumătatea lățimii liniei este dată de $\Delta\nu\Delta t \approx 1$, adică lățimea relativă este $\approx 1/\nu \Delta t$. Din această

. V

Este clar că frecvențele înalte sunt preferabile, deși limitările tehnice sunt îndeplinite peste 100–300 GHz. Pentru a obține o lățime relativă cât mai mică posibil, se încearcă să se reducă efectele de contribuție (lățime de linie naturală, perturbări cu efect Doppler cauzate de coliziuni între atomi sau molecule, perturbări datorate ciocnirii atomilor sau moleculelor cu pereții containerului și efectul de saturație) .

Frecvența liniei centrale de lucru este cât se poate de independentă de condițiile experimentale dacă folosim tranziții ale căror caracteristici sunt determinate doar de factorii interni ai atomilor sau moleculelor, astfel încât acestea să fie relativ neafectate de influențe externe (variația de presiune sau temperatură, influența câmpuri externe: electric, magnetic, gravitațional și așa mai departe).

În prezent sunt cunoscute următoarele surse pentru a da linii de radiofrecvență de o jumătate de lățime mică și de o mare stabilitate a frecvenței centrale: precesia nucleară într-un câmp magnetic extern; cuplarea cvadrupolului nuclear cu câmpul electrostatic pe solide; frecvențele de rotație moleculară detectate prin absorbția cu microunde; structură hiperfină și alte rezonanțe detectate prin tehnici de fascicule moleculare sau atomice; efectul maser. Necesitatea unei precizii ridicate a liniilor de lucru elimină un număr mare de linii de microunde. Pentru ceasurile atomice sunt potrivite doar spectrele moleculare gazoase și tranziția magnetică hiperfină a atomilor.

Două metode satisfac condițiile dorite: metoda fasciculelor atomice sau moleculare [93] și metoda de pompă optică (celule de gaz). Ceasurile atomice bazate pe metoda jet sunt ceasurile cu fascicul de cesium (standard pasiv), ceasul cu fascicul de taliu (standardul pasiv), ceasul cu fascicul de amoniac (maser) și ceasul cu fascicul de hidrogen

(maserul). Ceasul cu rubidiu se bazează pe metoda de pompare optică, având pomparea optică ca standard pasiv și activ (maser).

Principiul de funcționare al ceasului cu fascicul cesium este dat în [471]. Standardele fasciculului atomic de cesiu au o mare reproductibilitate intrinsecă (adică două standarde sunt reproductibile cu o precizie de $2-3 \times 10^{-12}$) și o mare stabilitate pe perioadă lungă (3×10^{-12} pe an) [472], [472] 473]. Recent s-au atins stabilități și mai mari (5×10^{-14} pe an) [474] – [476]. Stabilitatea de scurtă durată a unui ceas cu fascicul atomic de cesium este $\pm 5 \times 10^{-11}$. Ceasul cu fascicul atomic de taliiu [478], [479] are același principiu de lucru, dar utilizarea taliului oferă o sensibilitate în câmpul magnetic de $\Delta F/F = 0,96 \times 10^{-9}$ în loc de $45,5 \times 10^{-9}$ H2 (pentru Cs) și o frecvență de rezonanță mai mare, 21,311 MHz (o cavitate de aceeași lungime are un factor de calitate mai mare). Maserul cu amoniac [478], [479], primul dintre standardele atomice, are o stabilitate de vârf de numai 10^{-11} și o precizie de 10^{-10} din cauza fenomenelor de alunecare a frecvenței false prin greșirea cavității. Acest ceas atomic a fost înlocuit. Maserul cu hidrogen, descoperit în 1960 [480], folosește tranziția $|F=1; m=0\rangle \rightarrow |F=0; m=0\rangle$ ($\nu = 1420,405762$ MHz) al atomului de hidrogen [471], [481]. În prezent, acest maser este cel mai bun standard de laborator, performanțele sale pentru modele comerciale fiind [472]: reproductibilitate 5×10^{-13} , stabilitate 5×10^{-13} pe secundă și 2×10^{-14} pe zi; stabilitate pe termen lung 10^{-12} pe an ($2,6 \times 10^{-13}$ la două luni).

APLICAȚII

267

Aceste docuri atomice cu fascicule atomice sunt standarde atomice primare. Sunt destul de incomode și sensibile la accelerare și trebuie să rămână fixe. O a doua categorie de docuri atomice, docuri optice de pompare, sunt standarde secundare. Ele pot fi miniaturizate și pot rezista în medii dificile și, prin urmare, sunt utilizate în sistemele mobile. În prezent există două modele de andocare atomică bazate pe pompare optică: vaporii de rubidiu și docul maser de rubidiu.

6.3.2.1. Docul cu vaporii de rubidiu

Linia $|m\rangle \rightarrow |Q\rangle$ a tranziției hiperfine $\Delta F = 1$ a unui atom alcalin depinde numai de pătratul câmpului magnetic. Conform ecuației Breit-Rabi [234], frecvența unei astfel de tranziții este dată de

(6,87)

$\nu = \nu_0$

– z

2

Unde

h

și

$$z_s V - bH, \lambda \mu. \beta Z Z z = (gZ - gz) \text{ --- } = (g_j - g_z) \text{ , , -}$$

$$\Delta f_0 \quad A v_0$$

Din moment ce $g_i \ll g_j$, obținem

$$W = v_0 + 427 \text{ (Hz)} \quad R_2 \text{ (G)}$$

$$(6,88)$$

și

$$V_{Rb} \ll v_0 - f - 574$$

$$(6,89)$$

Un câmp $H = 10^{-2} \text{ G}$ este suficient pentru a separa tranziția dependentă de câmp de tranziția $(0,0)$, deoarece $v - v_0 \approx 5 \times 10^{-2} \text{ Hz}$ și $(v - v_0)/v_0 = 10^{-9}$. Frecvențele tranzițiilor mai apropiate dependente de câmp ($|m\rangle - |0\rangle \rightarrow |m\rangle = I \pm 1$) sunt date de

$$V = V() +$$

$$g_j$$

$$2Z + 1$$

$$(6,90)$$

$$\pi h$$

$$/ \quad 3 \setminus$$

De exemplu, pentru $Rb871Z = -j$, $v \pm 1 = v_0 \pm 7 \times 10^5 \text{ (Hz)} \quad H \text{ (G)}$ într-un câmp $H = 10^{-2} \text{ G}$, separarea frecvenței fiind $v - v_0 = 7 \text{ kHz}$. Dacă jumătatea lățimii liniei este mai mică de $0,1 \text{ kHz}$, marginile liniei pot fi ușor separate prin linie $(0,0)$ și se obține termenul de corecție pătrată pentru frecvența liniei $(0,0)$.

Primele standarde de frecvență bazate pe pomparea optică se datorează lui Ardit [153], care a conceput un standard de frecvență pe 1772 MHz cu $Na23$ și pe 9193 MHz .

258

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

cu $Cs133$. În prezent, cel mai utilizat standard de frecvență (ceasul atomic) folosind tehnica de pompare optică hiperfină este ceasul atomic $Rb87$, care oferă un raport semnal-zgomot excelent. Funcționează astfel [482], [483]: frecvența obținută dintr-un cristal de cuarț prin multiplicare este comparată cu frecvența de rezonanță $Rb87$, care corespunde trecerii între două niveluri hiperfine $|F - 1; m = 0\rangle$ și

$IF = 2$; $m = 0 > a$ stării fundamentale. Această frecvență este detectată de optic

pompare [23].

Fig. 149. – Variația intensității luminii în funcție de frecvența câmpului magnetic de înaltă frecvență aplicat

Când se utilizează linia de 6834,68 MHz, pomparea optică este efectuată de linia optică Rb λ 8000 Å. Aplicarea unui câmp magnetic de radiofrecvență la frecvența $\nu_{12} = 6834,68$ MHz duce la egalizarea populațiilor $IF = 1$; $m = 0 >$ și $|F = 2$; $m = C >$ niveluri hiperfine ale stării fundamentale. Egalizarea se realizează prin scăderea energiei din lumină, adică prin absorbția luminii. Variația intensității luminii, detectată de un celi fotoelectric în funcție de frecvența câmpului magnetic aplicat cu hiperfrecvență, este dată în Fig. 149.

Principiul ceasului cu rubidiu este prezentat în Fig. 150. Sursa de lumină pentru Rb87, S, este construită dintr-o lampă cu descărcare alimentată de o excitație de înaltă frecvență. Filtrul Rb85, F, filtrează linia ν_{23} și păstrează doar linia ν_{13} care este practic neabsorbită (Fig. 151). Celi de rezonanță Rb87 este în cavitatea de hiperfrecvență (C). Sursa de lumină S, filtrul F și cavitatea C sunt stabilizate termic.

Frecvența generatorului este modulată la 6834,68 Hz, pentru a mătura linia de rezonanță. Această modulație are ca rezultat o modulare în amplitudine a fasciculului de lumină transmis 3, modulație care poate fi detectată de către PC-ul fotoelectric. Diferența de fază între amplitudinea aplicată și cea restaurată este zero în centrul liniei de rezonanță (Fig. 149) și este semnal de eroare care controlează direct frecvența cuarțului (armonie), menținând-o în centrul liniei hiperfine (0,0).

Generatorul G este un pilot de cuarț de stabilitate 10^{-9} oscilant la 5 MHz, urmat de un lanț de multiplicare pentru a obține frecvența 6834,68 MHz. Deoarece frecvența cuarțului este un submultiplu al frecvenței 6834,68 MHz, este egală cu 4,99999. MHz. Trebuie deci să efectuăm o sinteză de frecvență pentru a obține un număr integral. Sintetizatorul emite 100 kHz și 1 MHz.

APLICAȚII

259

Ca și celelalte ceasuri atomice, ceasul atomic cu vapori de rubidiu este stabil și precis [484]. Metodele de observare a performanțelor unui ceas atomic cu vapori de rubidiu sunt date în [485]. Ceasul cu vapori de rubidiu A are o stabilitate de scurtă durată de 10-11 pe lună. Cu precauții speciale, ceasurile atomice cu vapori de rubidiu pot fi calibrate cu o precizie de 10-11. Ceasul atomic cu vapori de rubidiu bazat pe pompare optică are următoarele avantaje: stabilitate de lungă durată de același ordin de mărime ca cele mai bune standarde clasice; durata scurtă

Fig. 150. – Schema în bloc a unui ceas atomic bazat pe pompare optică.

L – Rb” lampă ; F – filtru Rb” ; C – rezonanță celi cu Rb” ; f– celi fotoelectrici; A–amplificator; CF– comparator de fază; JF– generator de joasă frecvență; Q – generator de cuarț; m – modulator ; M – multiplicator; 5 – sintetizator.

Fig. 151. – Structura hiperfină a liniilor de rezonanță optică Rb.

stabilitate cu siguranță superioară în comparație cu cele mai bune standarde clasice, deoarece pomparea optică oferă un raport semnal-zgomot ridicat; timpul de stabilizare relativ scăzut (o oră) în versiunea prezentă (1968); volum redus, consum mic și izotropie (frecvența nu depinde de orientare, care este esențială pentru un ceas portabil).

6.3.2.2. Maserul de rubidiu

Din cele de mai sus reiese clar că ceasurile atomice necesită o rezonanță cu jumătate de lățime cât mai mică și un oscilator cu frecvență controlată de această rezonanță. Ceasul atomic cu vapori de rubidiu bazat pe pomparea optică este un standard pasiv,

260

5,2 MHz

0.L

Fig. 153. – Schema bloc a unui ceas atomic activ (maser) [486]. L – lampă de excitație optică; F – filtru ; C– rezonance celi; K – cavitare rezonanță; P–fotomultiplicator; BF–oscilator de joasă frecvență; DS– detecție sincronă; P_p P,– pilot quartz oscillatore ; X – multiplicator de frecvență; M – mixer ; A – atenuator ; F – frecvențametru; C – circulator; OL – oscilator local ; R – receptor.

Tabelul U

Nu,. Tip de ceas atomic 0 metodă de împrăștiere\Frecvență de lucru (Hz)Semnal de ieșire (W)Stabilitate de lungă duratăStabilitate de scurtă duratăReproducție intrinsecăScnsiñlitate la exteriori magnetic !tielRcf.

1 Cs fascicul atomicpasso e9 129 631 770 5 10 u vea. s. io
112. IO '·146X10 '///
- (G)[472],[473]

ceas
Л Th fascicul atomicpasiv21 111 1X4)000 5-10“u/vear10
11M0”0,96-10 'M(G)[478].[479]

ceasul 1
3 Ammonta maseractive23 870 129 (XX)io-» IO-10
[478],[4'9]
activ 10 ls/an5- 10 13/s;5-10 11
[472]

4 Maser cu hidrogen 1 420 405 762,0-.. 2· io
u;o.is

2,6· 10_{ls}/2 lunii

5	Rb ceas atomic pasiv	6 834 682 614	10	11/lună	10 1110 110,85-
10	'M _e (G)[484],[485]				
	bazat pe pompă optică				
6	Rb'7 mascr based active	6 834 682 614	10		10-w/s
	[166].[411]				
	pe pompă optică				
	Rb"b bazat pe maser activ		I0-10		
	10-»/0.1s)	[Π2].[482]			
	pe pompă optică				

262

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

deoarece rezonanța atomică este folosită în principal pentru a corecta deviațiile unui oscilator cu cuarț. Pentru un astfel de ceas atomic, stabilitatea pe durată lungă și medie este foarte bună, în timp ce stabilitatea pe durată scurtă (pentru o secundă sau mai puțin) este mai puțin satisfăcătoare. În prezent, interesul este concentrat în mare parte pe proiectarea standardelor de frecvență de scurtă durată stabilitatei duratei. Un astfel de standard este rubidium raser [411], [482] [486], care folosește tranziția $|F = 1; m = 0\rangle \rightarrow |F = 2; m = 0\rangle$ de frecvență 6834,682614 MHz. Ceasul atomic rubidium raser este un standard activ care face posibilă auto-oscilarea sistemului atomic pe linia (0,0). Pompărea optică (Fig. 152) poate provoca în vaporii alcalini (în anumite condiții) o inversare a populației între subnivelurile $|F_-, 0\rangle$ și $|F_+, 0\rangle$ care limitează tranziția (0, 0). O undă electromagnetică de frecvență ν care interacționează cu atomii este susceptibilă de a fi amplificată dacă este prezentă o inversare a populației. Când vaporii pompați optic sunt închiși într-o cavitate rezonantă pentru a crea o inversare a populației, cavitatea fiind reglată la frecvența ν , iar pierderile radioelectrice sunt suficient de mici, feedback-ul va stabili o oscilație autosusținută.

Din calculele lui [487], s-a dedus că un oscilator cu rubidiu raser are un nivel de ieșire $P \sim 10^{-10}$ W, o deplasare a frecvenței de lungă durată de 3×10^{-6} pe lună și o excelentă stabilitate a frecvenței de scurtă durată de 10^{-12} în 0,1 sec. Prima oscilație a fost obținută cu Rb87 [411], [166]. Au fost făcute investigații ulterioare cu Rb85 [412]. Principiul unui oscilator Rb raser este dat în Fig 153. Tabelul 11 prezintă caracteristicile ceasurilor atomice utilizate acum ca etaloane de timp în diferite laboratoare.

Recent [487] a fost conceput un standard de frecvență original, bazat pe pompărea optică a unui jet de atom de rubidiu în vid. În aceste experimente, frecvența unui oscilator cu cuarț este reglată la frecvența stabilă a tranziției hiperfine Rb87 $|F = 1; m_F = 0\rangle \rightarrow |F = 2, p.t. = 0\rangle$, care este detectat optic. Spre deosebire de dispozitivul lui Rabi [539] în care definiția geometriei fantei limita unghiul de deschidere al fasciculului atomic, aici este posibil să se utilizeze fascicule atomice mari și dense cu o margine prost marcată care crește

sensibilitatea detectării și simplifică dispozitivul. . Întrucât câmpurile magnetice neuniforme sunt absente, putem aplica un câmp continuu constant H de-a lungul traiectoriilor atomilor și obținem rezonanță magnetică în condiții perfect definite din punct de vedere teoretic. Prin proiectarea atentă a jeturilor alcaline cu pompă optică, se obține un standard de frecvență primară cu multe avantaje în comparație cu ceasurile cu celule de rubidiu cu deviație magnetică.

Concluzii

Metodele optice ale spectroscopiei de radiofrecvență, ale căror principii au fost conturate pentru prima dată de A. Kastler și J. Brossel, au fost dezvoltate sistematic de un grup de cercetare de la Laboratorul de Fizică al Ecole Normale Supérieure din Paris. Acest grup a fost condus de creatorii metodelor de pompă optică și rezonanță dublă. Curând, aceste metode au fost dezvoltate și în alte țări. Țări precum SUA, Marea Britanie, Republica Federală Germania, URSS, Italia, România, Polonia etc., au inclus astfel de subiecte în programele lor de cercetare științifică.

Dezvoltarea metodelor optice de spectroscopie cu radiofrecvență, care se desfășoară de 20 de ani, este în continuă creștere. Recent a fost dat un tratament teoretic cuantic pentru diferitele tipuri de rezonanță care apar în lumina împrăștiată de un atom care interacționează cu un câmp de radiofrecvență (cazul experimentelor de pompă optică transversală și longitudinală și al experimentelor de dublă rezonanță magneto-optică). Este bine cunoscut faptul că, într-un astfel de experiment, atomii luați în considerare sunt acționați simultan asupra unui fascicul de lumină (care orientează atomii și detectează orientarea lor) și printr-un câmp de radiofrecvență (care induce tranziții între subnivelurile Zeeman).

În teoria cuantică a pomparii optice, dezvoltată de Barrai și Cohen-Tannoudji [253], [40], câmpul optic a fost tratat din punct de vedere cuantic, iar câmpul de radiofrecvență a fost tratat clasic. Wallace [489] a realizat un studiu asupra tranzițiilor reale poli-cuantice considerând câmpul de radiofrecvență ca un sistem cuantic; dar nu a obținut efecte de saturație (deplasare de rezonanță și lărgire).

Din experimentele lui Winter vedem că aspectul partid al câmpului de radiofrecvență preponderează în cazul tranzițiilor poli-cuantice. Teoria lui Winter dă poziția rezonanțelor corespunzătoare prin aplicarea legilor de conservare a energiei și a momentului unghiular la procesele de absorbție cuantică n -radiofrecvență de către un atom.

În ultimii șase ani au fost observate noi tipuri de rezonanțe magnetice în pomparea optică transversală [66], [192] – [194], [490]. Aceste rezonanțe sunt distincte de rezonanțe obișnuite și interpretarea lor în termeni de frecvență radio

metodele optice de spectroscopie de radiofrecvență: această teorie tratează fotonii optici și de radiofrecvență în mod simetric, ceea ce permite interpretarea simultană a celor două tipuri de rezonanțe menționate. și obținerea pozițiilor, intensităților, lărgirilor, deplasărilor radiative ale acestora și modulațiilor care apar pe semnalul optic.

Prima parte a teoriei [488] asociază o diagramă Feynman [491], [492] cu toate procesele de împrăștiere a fotonilor optici și de radiofrecvență pe un atom. Tranziția de la starea de împrăștiere inițială la cea finală forțează sistemul să prezinte tranziții către stări de împrăștiere intermediare, fie rezonante (tranziții reale) fie nerezonante (tranziții virtuale). Rezonanțe de tip Winter [110] pot fi descrise cu o singură diagramă Feynman cu două stări rezonante intermediare diferite care reprezintă absorbția reală a unui foton optic, urmată de absorbția reală a uneia sau mai multor cuante de radiofrecvență. Interpretarea noilor rezonanțe [66], [192] – [194], [490] necesită interferența a două diagrame Feynman distincte, fiecare cu o singură stare rezonantă intermediară, ambele corespunzând aceleiași stări de împrăștiere inițiale și finale. În plus, pentru fiecare dintre diagrame procesele fizice asociate diferă, corespunzând unei absorbții reale de fotoni optici și absorbției uneia sau mai multor fotoni de radiofrecvență de către un atom.

Ulterior, însumând diagramele corespunzătoare aceluiași stări de împrăștiere inițiale și finale, dă o renormalizare a propagatoarelor statelor intermediare de împrăștiere, fiind posibilă un calcul complet al semnelor de rezonanță dublă și o evaluare a efectelor lărgirii și deplasărilor radiative.

În realizarea sumei complete a diagramelor, autorii [488] au introdus conceptul de atom îmbrăcat de fotonii de radiofrecvență, fotonii optici fiind împrăștiați pe acest atom global plus sistem de câmp de radiofrecvență. Acesta este un concept foarte util, mai ales atunci când cuplarea cu câmpul de radiofrecvență este prea puternică pentru a fi tratată ca o perturbare.

Tipul de rezonanțe explicat de teoria cuantică a împrăstierii fotonilor optice și de radiofrecvență poate fi rezumat în Tabelul 12. Cazul $\omega_0 = 0$ este discutat de aceiași autori [323]. Aceasta corespunde modificării frecvenței radio a efectului Hanle. În sfârșit, în partea a doua a lucrării [488], autorii reinterpretează rezonanțe menționate în termenii conceptului de atom îmbrăcat de fotoni de radiofrecvență. În acest fel se arată că aceste rezonanțe sunt strâns legate de încrucișările și antiîncrucișările care apar în diagrama energetică a atomului îmbrăcat. Cu alte cuvinte, fotonii optici sunt considerați a fi împrăștiați de atomul îmbrăcat în radiofrecvență.

Această abordare sugerează studiul unor noi efecte. Factorul Landé al atomului îmbrăcat poate, în unele cazuri, să fie diferit de cel al atomului nevistit și, uneori, poate fi chiar zero [488]. Din studiul spectrului de absorbție a atomului îmbrăcat fie într-un câmp slab (spectrul de absorbție Zeeman), fie în apropierea unui nivel anti-încrucișare (efectul Autler-Townes [493]), pot fi observate modificări importante în comparație cu spectrul nevistit. atom. De asemenea, absorbția unei linii late și emisia spontană a atomilor îmbrăcați și

dezbrăcați sunt aceleași. Un rezultat important este că variația factorului Landé duce la modificarea curbelor de depolarizare magnetică (efectul Hanle).

CONCLUZII

265

Tabelul 12

Polarizare prin radiofrecvență	Tipuri de rezonanță
Tranziții cuantice simple sau mai multe (lărgire radiativă)	rezonanțe noi (polarizări coerente ale luminii de excitare și detecție, fără lărgire radiativă)
" , σ^+	$\omega_0 = \omega$ (rezonanță magnetică obișnuită; fără deplasare radiativă)
σ	$\omega_0 = 2\omega$ [66], [490] (deplasare radiativă în $(\gamma H_j)^2$)
π	$\omega_0 = (2p + 1) \omega$ [110] ($p = 0$) deplasări radiative $(\gamma H_j)^2$
π	$\omega_0 = 2p \omega$ [490] ($p = 0$) (deplasări radiative $(\gamma H_r)^2$)
π	$\omega_0 = \omega_0$ [192] – [194] (fără deplasări radiative)
arbitrar (suprapunerea liniară a σ^+ , σ^- și π)	$\omega_0 = \omega_0$ [H0] ($p = 0$) (deplasări radiative în $(\gamma/7x)^2$)

Într-o lucrare relativ recentă [497], a fost prezentată o extensie pentru teoria cuantică a pomparii optice, dată pentru prima dată de Barrat și Cohen-Tannoudji [253]. Într-o altă lucrare [498], este dezvoltată și o teorie similară. Teoria cuantică a pompei optice a lui Barrat și Cohen-Tannoudji [40], [253] se bazează pe următoarele ipoteze: semilățimea liniei excitante Λ este mare în comparație cu semilățimea liniei naturale Γ a stării excitate; Δ este, de asemenea, mare în comparație cu împărțirea Zeeman a stărilor terestre și excitate: $\Delta \omega \gg \omega_B$; durata medie de viață a stării fundamentale este mare în comparație cu cea a stării excitate: $\Gamma \gg T^{-1}$: nu există coerență între starea de bază și stările excitate ale atomilor și rezultă următoarele: Dacă se notează cu σ și μ amplitudinile stărilor de bază și excitate ale atomului, apoi elementul de matrice de densitate obținut printr-o medie a ansamblului, $\sigma_{\mu,\eta} = \langle \sigma_{\mu,\eta} \rangle_{av}$ (medierea fiind efectuată pe ipoteză

acea substanță și radiația sunt variabile), este zero.

Ultima presupunere nu se menține în [497] și [498], deoarece este introdusă polarizabilitatea medie care depinde de $\sigma_{\mu,\eta}$. O discuție extinsă despre [497] și [498] poate fi găsită în [499].

În experimentele actuale, metodele optice ale spectroscopiei de radiofrecvență oferă rezultate fructuoase asupra structurii nucleelor, atomilor, ionilor și moleculelor. Cercetarea folosind metode optice de spectroscopie de radiofrecvență extinde studiul fenomenelor menționate mai sus la alte elemente și la alte niveluri și descoperă noi fenomene. Astfel, studiul teoretic și experimental al pomparii optice atunci când sursa de lumină oferă un fascicul de lumină coerent, ca și în cazul laserelor, ridică problema descrierii cuantice a fazei câmpului de radiație. De asemenea, se dezvoltă următoarele direcții de cercetare [40]: investigația teoretică și experimentală a pomparii optice în câmpuri zero sau foarte slabe ($\omega \ll \delta T^{-1}$), unde degenerarea este

scindată ca urmare a procesului de absorbție. , iar cunoașterea proprietăților de simetrie prezintă interes; cea cantitativă

•266

OPTIC 41, METODE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

studiul circulației coerenței radiofrecvenței în timpul unui ciclu de pompă optică în care intensitatea și polarizarea fasciculului luminos sunt modulate la o frecvență apropiată de ν_f și $\nu_e \pm \nu$: studiul modificărilor coerenței radiofrecvenței datorate un gaz strânge în timpul unui ciclu de pompă optică, care ar putea oferi informații suplimentare despre proprietățile ciocnirilor dintre atomii orientați și atomii gazelor strânge. Tehnica spin echo ar trebui să permită o astfel de investigație, detectarea realizându-se în fascicul încrucișat; indicele de refracție poate fi descris în detaliu în termeni cuantici prin studierea relației dintre procesele de excitație optică și fenomenele de absorbție și dispersie anormală.

Cercetările care utilizează pompă optică transversală sunt în creștere și se așteaptă ca o serie de fenomene prezise teoretic să fie confirmate prin experimente [488]. Originea relaxării atomilor orientați în starea fundamentală atomică diamagnetică pe pereții celi de rezonanță este o problemă de cercetare fundamentală. Studiul relaxării atomilor alcalini prin ciocniri pe un perete și cu atomi de gaz strânge oferă coeficientul de difuzie al elementului alcalin în gazul strânge și secțiunile transversale de deorientare (metal alcalin – gaz strânge). Aceasta oferă informații despre originea interacțiunilor de deorientare în faza gazoasă și despre caracterul spectrului său de fluctuație [355].

Problemele de fizică a suprafețelor pot fi parțial rezolvate prin utilizarea metodelor optice ale spectroscopiei de radiofrecvență [494] – [496]. Măsurătorile structurii hiperfine a atomilor excitați prin încrucișarea nivelurilor atomice este în plină dezvoltare. Același lucru este valabil și pentru metodele obișnuite de încrucișare a nivelurilor atomice, care va deveni una dintre metodele fundamentale de spectroscopie.

Utilizările acestor metode în proiectarea magnetometrelor pentru măsurarea câmpurilor magnetice mici și pentru determinarea orientării în spațiu, precum și în proiectarea docurilor atomice și a laserelor, sunt valoroase în industrie. Un domeniu de cercetare fundamentală pură după 10 până la 15 ani de dezvoltare duce la aplicații de o mare valoare practică și economică.

Referenți

1. F Bloch – Phys, Rev., 70, 460 (1946).
2. L. Pauling și EB Wilson – Introducere în mecanisme cuantice, McGraw Hill, New York, 1935.

3. J. Winter – CR Acad. Sc. (Paris), 241, 375, 600 (1955); J. Margerie și J. Brosset –
CR Acad. Sc. (Paris), 241, 373 (1955).
4. W. Heitler – The Quantum Theory of Radiation, Clarendon Press, Oxford (1954).
5. Buletinul de știri tehnice al Biroului Național de Standarde, octombrie 1963.
6. J M. Blatt și VF Weisskopf – Fizica nucleară teoretică, Wiley – New York,
1952, p. 590.
7. H. K Hughes - Fiz. Rev., 72, 614 (1947).
8. G. Herzberg – Spectre of diatomic molecules, D. Van Nostrand, Inc., New York, 1950.
9. W. Lamb, Jr. și RC Retherford – Phys. Rev., 72, 241 (1947).
10. W. Grotrian – Reprezentarea grafică a spectrelor atomilor și ionilor cu unu, doi
și Three Valence Electrons, publicat de Julius Springer, Berlin, 1928.
11. C. Cleeton și N. Williams – Phys. Rev., 45, 234 (1934).
12. C J. Gorter–Physica, 3, 995 (1936); CJ Gorter și LJ Broer – Physica, 9 ani,
591 (1942).
13. II Rabí, JR Zacharias, S. Millman și P. Kusch – Phys. Rev., 53, 318 (1938).
14. EJ Zavoiski - Fizika (URSS), 9, 211 (1945); 10, 197 (1946).
15. EM Purcell, HC Torrey și RV Pound – Phys. Rev., 59, 37 L (1946).
16. F. Bloch, W. W. Hansen and M. E. Packard – Phys. Rev., 70, 474 (1946).
- 17 J. H. E. Griffiths – Nature, 158, 670 (1947).
18. M. E. Packard and R Varían – Phys. Rev., 93, 941 (1954); H. G. Torrey – Phys.
Rev., 104, 563 (1956).
19. M. A. Eliașevici – Spectroscopia atomică și moleculară, Editura Academiei Republicii
Socialiste România, București, 1966.

20. W. Lamb, Jr. and R. C. Retherford – Phys. Rev., 79, 549 (1950).
21. F. Bitter – Phys. Rev., 76, 833 (1949).
22. J. Brossel and A. Kastler – C. R. Acad. Sc. (Paris), 229, 1213 (1949).
23. A. Kastler – J. de Phys., 11, 255 (1950).

268

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

24. HC DEHMELT și H. Kruger - Zeits. f. Phys., 130, 356, 371 (1951); HC Dehmelt - Zeits. f. Phys., 130, 480 (1951).
25. A. Kastler – Cahiers de Physique, 65, 1 (1956).
26. SH Koenio, AG Prodelł și P Kusch – Phys. Rev., 88, 191 (1952).
27. J. M. B. Kellogg, II Rabí, NF Ramsay, Jr. și J. R. Zaharia - Fiz. Rev., 55, 318 L (1939); 57, 677 (1940).
28. W. Rarità și J. Schwinger – Phys. Rev., 59, 436 (1941).
29. LW Alvarez și F. Bloch – Fiz. Rev., 57, 111 (1940).
30. VW Hughes, S. Marder și CS Wu – Phys. Rev., 106, 934 (1957).
31. M. Deutsch și E. Dulit – Phys. Rev., 84, 601 (1957).
32. M. Deutsch și SC Brown – Fiz. Rev., 85, 1047 (1952).
33. L. Garvín, M. Linderman și M. Weinrich – Phys. Rev., 105, 1415 (1957).
34. J. Brossel, P. Sagalyn și F. Bitter – Phys. Rev., 79, 196, 255 (1950).
35. JC Pébay-Peyroula – J. de Phys., 20, 669, 721 (1959).
36. JP Barrat - J. de Phys., 20, 541, 633, 657 (1957).
37. WE Bell și AL, Bloom – Phys. Rev., 107, 1559 (1957).
38. HG Dehmelt – Fiz. Rev., 105, 1924 (1956).
39. J. Dodd, W. Fox, Seria GW și M. Taylor – Proc. Fiz. Soc., 74, 789 (1959).
40. C. Cohen-Tannoudji – Ann. Phys., 7, 423, 469 (1962).

41. P. Grivet – Rezonanța paramagnetică nucleară, CNRS, Paris, (1955).
42. ER Andrew – Rezonanța magnetică nucleară, Cambridge University Press, 1955;
- A. Abragam – Principiile magnetismului nuclear. Presses Universitaires de France, Paris, 1961.
43. I. Ursu – Rezonanța electronică de spin, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1965.
44. NF Rasmay – Nuclear moments, Wiley, New York, 1953.
45. A. Kastler – Rendiconti S.LF., XVII Corso, 1962, p. 157 – 186.
46. Pierre Grivet – Spectroscopie de radiofrecvență, ediții ale revistei de optică teoretică
rique et instrumentale, Paris, 1957, p. 26.
47. G. Berthet – Spectroscopie de radiofrecvență, ediții ale revistei de optică teoretică
că și instrumental, Paris, 1957, p. 98.
48. A. Kastler – Physica (Zeeman Centennial Conference), 33, 73 (1967).
49. GJ Bène și E. Geneau – Industries Atomique, 3–4, 41 (1967).
50. Seria GW – Rapoarte despre progresul în fizică, 22, 280 (1959).
51. J. Brossel – Optique et électronique quantiques, Gordon și Breach, Science Publishers,
New York, Londra, Paris, 1954, p. 189.
52. C. Cohen-Tannoudji și A. Kastler – Progress in optics, North-Holland Publishers,
Amsterdam, 1966, p. 3.
53. I M. Popescu și LN Novicov - C R. Acad. Sc. (Paris), 259, 1321 (1964).
54. ACG MifCHELL și MW Zemansky – Radiații de rezonanță și atomi excitați –
Cambridge University Press, 1934, p. 44.
55. J. Franck – Prelegeri Nobel în fizică 1922 –1941, Elsevier Publishing Company, 1925,

p. 98.

56. RW Wood și N. Ellett - Fiz. Rev., 24, 243 (1924); W. Hanle - Z. Phys., 30,

93 (1924).

57. W. Heisenberg - Zeits. f. Phys., 49, 609 (1928); I. I. Agârbiceanu - Lumina polarizată

și aplicațiile ei în știință și tehnică, Editura tehnică, București.

REFERENCES

269

58. P. Soleillet - C. R. Acad. Sc. (Paris), 185, 198 (1927); 187, 212 (1928); 196, 1991 (1933).

59. O. Oldenberg and J. P. Broida - Journ. Opt. Soc. Amer., 40, 381 (1950); M. Davi-

dovici, J. M. Popescu and A. M. Weiss - Rev. Roum. de Phys., 1, 29 (1962).

60. J. Brossel - Ann. de Phys., 7, 622 (1952).

61. F. Bloch and A. Siegert - Phys. Rev., 57, 522 (1940).

62. J. Brossel și C. Julianne - CR Acad. Sc. (Paris), 242, 2127 (1956); I. Agârbiceanu,

IM Popescu, I. Cucurezeanu și V. Vasiliu - CR Acad. Sc. (Paris), 257, 2264 (1963); Optics and Spectroscopy, 17, 475 (1964).

63. A. Kastler - Ann. of Physics, 6, 663 (1936); I. Agârbiceanu, I. Cucurezeanu,

V. Vasiliu și I. M. Popescu - Optics and Spectroscopy, 11, 289 (1961).

64. JNDodd, WN Fox, GW Series și MJ Taylor - Proc. Fiz. Soc., 74, 789 (1959).

65. Seria JNDodd și GW - Proc. Roy. Soc., 263 A, 353 (1961).

66. JNDodd, GW Series și MJ Taylor - Proc. Roy. Soc., 273 A, 41 (1963).

67. AJ Forrester, RA Gudmundsen și PO Johnson - Phys. Rev., 99, 1691 (1955).

68. J. Brossel și F. Bitter - Phys. Rev., 86, 308 (1952).

69. MA Guiochon, E. Blamont și J. Brosset – CR Acad. Sc. (Paris), 243, 1859 (1956); J. Fiz. Radium, 19, 99 (1957).
70. F. Boutron, JP Barrat și J. Brosset – CR Acad. Sc. (Paris), 245, 2250 (1957).
71. J. Barrat - J. Phys. Radium, 20, 541, 633, 657 (1959).
72. JN Dodd, RD Kaul și D. Warrington – Proc. Fiz. Soc., 84, 176 (1964).
73. EB Alexandrov – Optik i Spektroskopia, 17, 957 (1964).
74. Seria GW – Proc. Fiz. Soc., 88, 957 și 995 (1966).
75. EB Alexandrov – Optika i Spektroskopia, 14, 436 (1963); EB Alexandrov și VV Hromov – Optika i Spektroskopia, 18, 545 (1965).
76. Seria A. Corney și GW – Proc. Fiz. Soc., 83, 207, 213 (1964).
77. T. Skalinski, A. Kopyditsynka și E. Ernst – Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Matematică. Astron. Phys., 13, 851 (1966).
78. Seria GW–Physica, 33, 138 (1967).
79. J. Franck și P. Jordan – Excitarea salturilor cuantice prin ciocniri. col. structura de materie, Berlin, 1926.
80. HWB Skinner și ETS Appleyard – Proc. Roy. Soc., A 117, 224 (1928).
81. HG Dehmelt – Fiz. Rev., 103, 1125 (1956).
82. JP Descoubes – Diplômes d'Etudes Supérieures, Paris, 1960.
83. Y. Archambault – Diplômes d'Etudes Supérieures, Paris, 1960.
84. M. Priou – Diplômes d'Etudes Supérieures, Paris, 1960.
85. B. DECOMPS – Teză de ciclul III, Paris, 1960.
86. AD mai – CR Acad. (Paris), 250, 3616 (1960).
87. M.Barrat și JC Pébay-Peyroula–CR Acad. Sc.(Paris),251.56(1960).
88. E.Geneux și B.Wanders-Vincenz–Phys. Rev. Lett., 3, 422 (1959).
89. M.Barrat și JC Pébay-Peyroula–CR Acad. Sc.(Paris),251.56(1960).

90. JC Pébay-Peyroula, J. Brossel și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris) 244, 57 (1957); 245, 840 (1957).
91. IC Percival și MJ Seaton – Phil. Trans. Roy. Soc., A 251, 113 (1958).
92. E. Geneux și B. Wanders-Vincenz – Helvética Physica Acta, 33, 185 (1960).
93. NF Ramsay – Molecular Beams, Clarendon Press, Oxford, 1956, p. 14 și 16.
94. O. Nédelec și JC Pébay-Peyroula – CR Acad. Sc. (Paris), 254, 1951 (1962).

270

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOP DE RADIOFRECVENȚĂ”

95. O. Nédelec – C R. Acad. Sc. Paris, 258, 5607 (1964).
96. IM Popescu – Sf. cerc, fiz., 20, 25 (1968).
97. G. Bruhat – Optică, ed. Masson, Paris, 1954, p. 739.
98. A. Castler – CR Acad. Sc. (Paris), 232, 953 (1951).
99. W. Opechowski – Rev. pr. Mod. Phys., 25, 264 (1953).
100. JM Daniels și H. Wesemeyer – Canal. J. Phys., 36, 405 (1958); Z. Phys., 152, 591 (1958).
- ICI. A. Gozzini – CR Acad. Sc. (Paris), 255, 1905 (1962).
- CAS 102. J. Manuel și C. Cohen-Tannoudji – CR Acad. Sc. (Paris), 257, 413 (1963).
103. II Rabin - Phys. Rev., 87, 379 (1952).
104. II Rabbi, B. Semitzky, et al. – Fiz. Rev., 98, 611 (1955); 103, 315 (1956); 104, 553 (1956).
105. B. Cagnac – Ann. de Phys., 6, 467 (1960).
106. A. Kastler - Physica, 17, 191 (1951).
107. JM Winter – Diploma cTEtudes Supérieures, Paris, 1952.
108. J. Brossel, A. Kastler și JM Winter - Joum. de Phys., 13, 668 (1952).

109. B. Cagnac, J. Brossel și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris), 246. 1827 (1958).
110. JM Winter - Ann. de Phys., 4, 745 (1959); Teză, Paris, 1958.
111. S. Haroche - Teza 3e ciclu, Paris, 1967.
112. A. Rabinowicz – Physikalische Zeitschrift, 19, 441, 465 (1918).
113. WB Howkins și RH Dicke - Fiz. Rev., 93, 1008 (1953).
114. WB Howkins – Fiz. Rev., 99, 478 (1956); Teză, Universitatea Princeton, 1954.
115. J. Brossel, B. Cagnac și A. Kastler – J. Phys. Radium, 15, 6 (1954).
116. J. Brossel, B. Cagnac și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris), 237, 984 (1953).
117. C. Besset, J. Horowitz, A. Messiah și JM Winter – J. Phys. Radium, 15 251 (1954).
118. H. Salwen – Fiz. Rev., 99, 1274 (1955).
119. MN Hock - Fiz. Rev., 104, 84 (1956).
120. P. Kusch - Fiz. Rev., 93, 1022 (1954); 101, 627 (1956).
121. JP Barrat, J. Brossel și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris), 239, 1196 (1954).
122. JP Barrat – Diploma de studii superioare, Paris, 1954.
123. J. Brossel, JL Masserand M. Winter-Perret – J. Phys. Radium, 16, 814 (1955).
124. J. Margerie, J. Brossel and A. Kastler – CRAcad.Sc. (Paris), 241.747 (1955).
125. PL Bender - Teză, Universitatea Princeton, 1956.
126. J. Margerie - Diploma de Studii Avansate, Paris, 1955.
127. J. Brossel, J. Margerie și A. Kastler – CRAcad.Sc. (Paris), 241.865 (1955)
128. RA Bernheim - Journ. Chim. Phys., 36, 135 (1962).
129. C. Cohen-Tannoudji, J. Brossel și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris), 244, 1027 (1957).

130. C. Cohen-Tannoudji – Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1956.
131. F. Hartmann – Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1957.
132. HG Dehmelt – Fiz. Rev., 105, 1487 (1957).
133. AL Bloom – Jurnal. of Phys., 19, 881 (1958).
134. Mireille Rambosson – Diploma de studii superioare, Paris, 1958.
135. W. Franzen și AG Emslie – Phys. Rev., 108, 1453 (1957).
136. HC Braty și PL Bender – Bull. Am. Fiz. Soc., 3, 185 (1958).
137. RH Dickf - Fiz. Rev., 89, 472 (1953).

REFERINȚE

271

138. JP Wittke și RH Dicke – Phys. Rev., 96, 340 (1954).
139. JP Wittke - Teză, Universitatea Princeton, 1955.
140. TL Skillman și PL Bender - Journal of Geophysical Research, 63, 513 (1958)
141. I. P Mosnier și L. Molnar – Annales de Radioélectricité, 16, 63, (1961).
142. A. Blandin – Diplôme d'Etudes Supérieures Paris, 1956.
143. JP Barrat și A Blandin - C R. Acad. Sc. (Paris), 243, 2041 (1956).
144. T. Skalinski – CR Acad. Sc. (Paris), 245. 1908 (1957).
145. F. Diamand, JM Legendre și T. Skalinski - CR Acad. Sc. (Paris), 246, 90 (1958).
146. JM Legendre – Diplôme d'Etudes Supérieures. Paris, 1957.
147. T. Skalinski – Journ. de Phys., 19, 890 (1958).
148. WEBell și AL Bloom- Bull. A.m. Phys.Soc., 2, 384 (1957).
149. ALBloom și WE Bell- Bull. A.m. Phys., Soc., 2, 384 (1957).
150. WEBell și A L. Bloom- Phys. Rev., 109.219 (1958).
151. M.Arditi si TR Carver– Phys. Rev., 109,1012 (1958).
152. TR Carver – Bull. A.m. Fiz. Soc., 2. 391 (1957).
153. M. Arditi – Thèse, Paris, 1958.

155. M. Arditi – Bull. A.m. Fiz. Soc., 3, 185 (1958).
156. HG Robinson, ES Ensberg și HG Dehmelt – Bull. A.m. Fiz. Soc., 3, 9 (1958).
157. HG Dehmelt – a 12-a Annu! Simpozionul de control al frecvenței, mai 1958.
158. W. Franzen - Bull. A.m. Fiz. Soc., II (4), 259 (1959).
159. CO Alley – Advances in Quantum Electronics, Columbia University Press, New York, 1961, p. 120.
160. MA Bouchiat și J. Brosse! – C. R Acad. Sc. (Paris)., 254, 3828 (1962).
161. MA Bouchiat - C R. Acad. Sc. (Paris), 254, 3650 (1962).
162. MA Bouchiat – Journ. de Phys., 34, 379, 611 (1963).
163. MA Bouchiat și Jean Brosse! – C. R Acad. Sc. (Paris), 257, 2825, (1963).
164. B. Lyot – Annals of Astrophysics, 7, 31, (1944).
165. CSF, Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil, Bd. Houssmann, Paris, 8 c. Instrucțiuni nr. 1602, 1964.
166. Davidovits și WA Stern – Appi. Fiz. Letters, 6, 20 (1965).
167. M. Arditi și T R. Carver – J. Appi. Fiz. Scrisori, 6. 20 (1965).
168. LN Novikov și I M. Popescu – Optika i Spektroskopia, 19, 668 (1965).
169. WG Schweitzer, Jr. – J. Opt. Soc. Amer., 51, 692 (1961); 53, 1055 (1963)
170. J. Blaise și H. Chantrel – J. Phys. Radium, 18, 193 (1957).
171. K. Burns și K. Adams – J. Opt. Soc Amer., 42. 716 (1952).
172. JC Lehmann, Thèse, Paris, 1966; Ann. Phys.. 2, 345 (1967).
173. FD Colegrove, LD Schearer și GK Walters – Phys. Rev., 132, 2561 (1963).
174. M. Fred, FS Tomkins, JK Brody și M. Homermesh – Phys. Apoc., 82, 406 (1951).

175. GC Phillips, RR Perrey, PM Windham, GK Walters, LD Schearer și FD Colegrove – Fiz. Rev. Letters, 9. 502 (1962).
176. HG Dehmelt – Fiz. Rev. Letters, 9, 502 (1962).
177. W. Holloway și R. Novick – Phys. Rev. Lett., 1, 367 (1958).
178. LW Anderson, F M. Pipkin și JC Baird – Phys. Rev., 116, 87 (1959).
179. P. Franken, R Sands și J. Hobart – Phys. Apoc. Scrisori, 1, 52, 118 1958>
180. R Novick și H. E Peters – Phys. Rev. Letters, 1, 54 (1958).
181. LW Anderson. FM Pipkin și JC Baird - Phys. Rev. Scrisori. 1, 229 (1958).

272

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

182. R. Novick și WW Holloway (1958), Chicago Meeting of the Am. Fiz. Soc.
183. HG Dehmelt – Fiz. Rev., 109, 381 (1958).
184. A. Kastler - Rediconti SlF XVII Corso, Bologna, Tipografia Compositori, 1962,
p. 157.
185. A. Omont – Journ. de Physique 26, 26 (1965); JP Faroux și J. Brosset – CR Acad. Sc. (Paris), 261, 3092 (1965); Rev. 262, 41 (1966); Faruri LP – CR Acad. Sc. (Paris), 262, 1385 (1966).
186. F. Grossette – J. of Phys., 25, 383 (1964); CR Acad. Sc. Paris, 259, 3211 (1964);
Rev. 260, 3327 (1965).
187. A. Abragam - Rediconti SlF, XVII Corso, 1962, Bologna, Typography Compositori,
p.281.
188. AW Overhauser – Fiz. Rev., 89, 689 (1953).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.189.110201> , Google Scholar
Crossref , CAS 189. CR Acad. Sc. (Paris), 258, 869 (1964).
190. JC Lehmann – J. Phys., 25, 809 (1964).

191. J. Brussel – Pompare optică.
192. Alexandrov EB, Constantinov OB, B. I. Pereli și BA Khodovay – JETP
Rev. 45, 503 (1963).
- CAS 193. C. J. Favre și E. Geneux, Phys. Lett., 8, 190 (1964).
CR Acad.Sc.(Paris),260.5231(1965) .
195. N. Polonsky și Cohen-Tannoudji – CR Acad.Sc.
(Paris),261.369(1965).
- CAS 196. N. Polonsky și C. Cohen-Tannoudji–J. Phys., 26, 409 (1965).
197. N.Polonsky– teză de ciclul III, Paris, 1966.
198. HG Dehmelt – Fiz. Rev., 105, 1924 (1957).
199. W. Hanle – Ergebnisse Exact. Nature, 4, 214 (1925).
200. J. C. Lehmann și C. Cohen-Tannoudji, CR Acad. Sc. (Paris),
258,4463 (1961).
201. C. Cohen-Tannoudji – Topics on Radiofrequency Spectroscopy, p.
240, Proc, din
Școala Internațională de Fizică, Varenna 1960, Academie Press, 1962.
202. PA Franken – Fiz. Rev., 121, 508 (1961).
203. J. Brossel – Advances in Quantum Electronics, Columbia University
Press, 1961, p. 95.
204. JC Pébay-Peyroula, A. Faure și O. Nedelec – CR Acad. Sc. (Paris),
256, 5088
(1963); JC Pébay-Peyroula și G. Goullet – C. R, Acad. Sc. (Paris), 258,
93 (1964).
205. WE Bell și AL Bloom – Phys. Rev. Letters, 6, 280 (1961).
206. A. Kastler - CR Acad. Sc. (Paris), 252, 2396 (1961).
207. EB Alexandrov – Optics in Spectroscopy, 14, 233 (1963).
208. O. Nedelec, MN Deschizeaux și JC Pebay-Peyroula – CR Acad. Sc.
(Paris)
Rev. 257, 3130 (1963).
209. W. Franzen – Fiz. Rev., 115, 850 (1959).
210. MA Bouchiat-Guiochon, Teze, Paris, 1964.

211. GW Series – Invited Paper (Zeeman Centennial Conference), Amsterdam, 1965.
212. G. Breit - Pr. pr. Mod. Phys., 5, 91 (1933).
213. V. Weisskopf – Ann. Phys., 9, 23 (1931).
- CAS 214. FD Colegrove, PA Franken, RR Lewis și RH Sands – Phys. Rev. pr. Lett.,
Rev. 3, 420 (1959).
215. J. von Neumann și EP Wigner – Physik Z., 30, 467 (1929).
216. PA Franken – Fiz. Rev., 121, 508 (1961).
217. ME Rose și RL Carovillano – Fiz. Rev., 122, 1185 (1961).

BFFFRENCFS

273

218. IG Zastavlenko și OA Khrusialev - Optics and Spectroscopy, 11. 441 (1961).
219. TG Eck, L. L Foldy și H. Wiedek – Phys. Rev. Lett., 10, 239 (1963).
220. J M. Popescu – St cerc fiz., 18, 861 (1966).
221. Seria GW - Fiz. Rev. Lett., 11, 13 (1963).
222. MHL Pryct - Phyt. Rev., 77, 136 (1950).
223. SH Autlfr și CH Townes - Phys. Re» , 78, 340 (1950).
224. A. Khadjavi, W. Happer, Jr. și A. Llorio Phys. rev. Lett., 17, 463 (1966).
225. W. Happer, A. Khadjavi și A. Lurio - Bull. A.m. Fiz. Sec., 10, 1096 í J 965).
226. B. Budick, S. Marcus și R. Novick - Phys. Rev., A 140, 1041 (1965).
227. JP Descoubfs - CR Acad Sc. (Paris), 259, 3733 (1964).
228. H. Kopiermann - Kernmomente, Akademiscne Verlagsgesellschaft MBH, Frank-
furt am Main, 1956.
229. FM Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin, 1958, voi. 38, nr. 1.

230. Charles H. Townes – Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin, 1958. vol 38, nr. 1.

231. EU Condon și GH Shortley - Teoria spectrelor atomice, Universitatea Cambridge

Press, 1953.

232. HBG Casimir – Despre interacțiunea dintre nucleele atomice și electroni, H. H. Freeman

and Company, San Francisco și Londra, 1963.

233. JC van den Bosch - Handbuch der Physik, XXVIII, 19, p. 296.

234. G. Breit și I. Rabí – Fiz. Rev., 38, 2002 (1931).

235. S. Goudsmit și R. Bâcher – Phys. Rev.. 34, 1499, 1501 (1929).

236. L I. Sobelman – Vvedenie v teoriu atomnykh spektrov, Gosudarstvennoe izdatelstv

literatura fizico-matematică, Moscova, 1963, p. 315.

237. Jacques Emile Blamont – Teză, Paris, 1957.

CAS 238. W. Low și C. Townes, Phys. Rev., 76, 1295 (1949).

Google Scholar Scitation, CAS 239. W. Grotrian și G. Ramsaler – Phys. Zeit., 28, 846 (1927); R. Ladenburg - Timp-

Fizica, 28, 51 (1924).

240. R. Gebauer și Fl. Steul – Oil* Phys., 126, 465 (1949).

241. H. Angenetter – Nature, 31, 113 (1943); F. Gabler Nature, 31,42 (1943); H. Ko-

PFERMANN și W. PAUL – Ulei. Phys., 120, 545 (1943).

242. N. F. Ramsay - Fiz. Rev.. 100, 1191 (1955).

243. WE Lamb-Phys Rev., 105, 559 (1957).

244. I, J. Rabí – Fiz. Rev.. 51, 652 (1937).

245. EU Condon și GH Shortley - Teoria spectrelor atomice, Universitatea Cambridge

Press, 1951, p. 63, 65, 66.

246. HC Torrey - Fiz. Rev., 59, 293 (1941).

247. E. Majorana – Nuovo cimento, 9, 43 (1932).

248. J. Schwinger On angular Momentum, Nuclear Development Associates, 1952.

249. F Bloch și II Rabí – Rev. Mod. Phys., 17, 237 (1945).

250. MN Hack - Fiz. Rev., 104, 84 (1956).

251. F. Bitter și J. Brosset – O nouă metodă de „rezonanță dublă” pentru investigarea

și momentul nuclear. Parte. I. Teoria efectului în vaporii de mercur. Raport tehnic nr. 176 Laboratorul de Cercetare de Electronică, Institutul de Tehnologie din Massachussetts, 1950.

252. GV Skrotsky și TG Izilmova U'.pekhi Fizicheskikh Nauk, 73, 423 (1961).

253. JP Barrat și C. Cohen-Tannoudji J. Phys. Radium, 22, 329, 443 (1961).

254. JP Barrat – Proc. Roy. Soc., A 263, 371 (1961).

274

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

255. K. E, Lassila – Fiz. Rev., 135, 1218 (1964).

256. J. Kapelewski și K. Rosinski - Acta Physica Polonica, 28, 177 (1965).

257. JP Descoubes – Thèse, Paris, 1967.

258. M. E. Rose – Teoria elementară a momentului unghiular, Londra, NY 1957.

259. L I. Rabí - Fiz. Rev., 51, 652 (1937).

260. U. Fano - Rev. Mod. Phys., 29, 74 (1957).

261. JC Maxwell – Un tratat despre electricitate și magnetism, Oxford University Press,

Londra: Geoffrey Cumberlege, a treia ediție 1892; retipărit în 1904.

262. AE Ruark și M. F Peters – RSI, 13, 212 (1926).

263. AE Ruark și MF Peters - JOSA, 13, 205 (1926).

264. A. Sauter și F. Sauter – Zeit. f. Physik, 122, 120 (1944).

265. James Jeans – Teoria matematică a electricității și magnetismului, Cambridge Uni-

Versity Press, 1948, p. 431.

266. W. Berger și HJ Butterweck – Arh. Electrotech., 42, 216 (1956).
267. ST Lin și AR Kaufmann – Rev. Mod. Phys., 25, 182 (1953).
268. GJ Bène, PM Denis și C R. Extermann – Physica, 17, 308 (1951).
269. H. Nazooka - Phil. Mag., 41, 377 (1921).
270. A. Moussa și JB Belucard – Journ. Rech. (CNRS), 18, 131 (1952).
271. M. Davidovici, IM Popescu și AW Weiss – St cerc, fiz., 12, 631 (1961).
272. R. Reimann – CR Acad. Sc. (Paris), 249 (1959).
273. G. Bène, P. Denis și R. Extermann – Journ. de Phys., 13, 71 S (1952); Arhivele des
Science, 5, 406 (1952).
274. R. Gabillard și Claude Germain – L'onde Électrique, 35, 338 (1955).
275. SD Gvozdover și AA Magazinic – JETP, 20, 705 (1950).
276. GJ Béné, PM Denis și RC Extermann – HPA 1–8, 267 (1953); Fizică, 17, 308 (1951).
277. R. Gabillard – Rev. Scient., 4, 132 (1953).
278. R. Champeix – Fizica și tehnologia tuburilor electronice, Dunod, Paris, 1958.
279. JC Pébay-Peyroula – Teză, Paris, 1959.
280. JP Descoubes – Teză, Paris, 1967.
281. WE Bell, AL Bloom și J. Lynch – Rev. Sci. Instr., 22, 688 (1961).
282. FA Franz – Rev. Sci. Instr., 34, 5 (1963).
283. RG Brewer – Rev. Sci. Instr., 32, 1356 (1961).
284. B. Cagnac – Thèse, Paris, 1960.
285. WF Meggers – J. Opt. Soc. Am., 38, 7 (1948).
286. E. Jacobsen și GR Harrison – J. Opt. Soc. Am., 39, 1054 (1949).
287. W. Meggers și FO Westfall – J. of Research NBS, 44, 447 (1950).
288. O. Buhl - Zeit. f. Phys., 109, 180 (1928); 110, 395 (1938).
289. F. Bitter, H. Plotkin, B. Richter, A. Teviotdale și JER Young – Phys. Rev.

91, 421 (1952).

290. F. Bitter, SP Davis, B. Richter și JER Young – Phys. Rev., 96, 1531 (1954).

291. NU Ciecik. SM Feinstein și TM Lifschitz – Electronnye umnozhiteli, GITL,

Moscova, 1957.

292. RW Engstrom – J. Opt. Soc. Am., 37, 420 (1947).

293. W. Heisenberg – Zeit. f. Phys., 31, 617 (1925).

294. PL Sagalyn – Fiz. Rev., 94, 885 (1954).

295. Seria GJ Ritter și GW - Proc. Phvs. Sec., A 68, 450 (1955); Proc. Roy Soc

A 238. 473 (1957).

REFERINȚE

175

296. GW Sfrifs - Fiz. Rev. 105, 1'28 (1957).

297. U. Meyer - Berkhout - Zeit f. Phys., 141, 185 (1955).

298. KH Althoff - Timp. f Phys., 141, 33 (1955).

299. K. Bockmann, H. Krüger și L Ricknagel – Ann. Phys., Lpz., 20, 250 (1957).

300. K. Althoff și H Kfüger – Naturwiss, 16, 368 (1954).

301. J. Blamont și J. Brosse – CR Acad. Sc. (Paris), 238,1487(1954);Arch.des Sci.

Genève, 9, (număr special), 152 (1956); CR Acad. Sci. (Paris), 243, 2038 (1956).

302. Claude-Anette Piketty-Rives – Diploma de studii superioare, Paris, 1960.

303. Françoise Grossetête – Diploma de studii superioare, Paris, 1961.

304. V. von Keussler – Ann. de Phys., 82, 793 (1927).

305. LO Olsen, A. Ellet și R. Petersen - Phys. Rev., 60, 107 (1941); 72, 115 (1947).

306. DE Cunningham și LO Olsen – Phys. Rev., 119, 691 (1960).

307. HA Lorentz – Proc. Amst. Acad., 18, 134 (1915).

308. FW Byron, Jr. – These, Universitatea Columbia, 1963.
309. PH Garret - Fiz. Rev., 40, 779 (1932).
310. W. Hanle - Zeit f. Fiz. № 93 (1924).
311. J E. Blamont - Ann. Phys., 2, 551 (1957).
312. EP Milne – Journ. London Math. Soc., 1, 1 (1926).
313. T. Holstein - Fiz. Rev., 72, 1212 (1947).
314. T. Holstein, D. Alpert și A. Mc. Courrey – Fiz. Rev., 76, 1257 (1949); 82, 567 (1951); 85, 985 (1952).
315. N. Rollet, J. Brossel și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris), 242, 240 (1956).
316. J. Holtsmark - Zeit. f. Phys., 34, 722 (1925).
317. J. Brossel – Rediconti S. I. F., XVII Corso, Bologna, Tipografia Compositori, 1962, p. 187.
318. JP Barrat și J. Brossel – CR Acad. Sc. (Paris), 246, 2744 (1958).
319. A. Omont - CR Acad. Sc. (Paris), 258, 1193 (1964).
320. JN Dodd - Proc. Fiz. Soc., 78, 65 (1961).
321. HR Hirsch-J. Opt. Soc. Amer., 51, 1192 (1961).
322. A. Omont - CR Acad. Sc. (Paris), 260, 3331 (1965).
323. C. Cohen-Tannoudji și S. Haroche – CR Acad. Sc. (Paris), 262, 268 (1966).
324. C. Cohen-Tannoudji și S. Haroche – C R. Acad. Sc. (Paris), 262, 37 (1966).
325. A. Kastler – Rezonanță magnetică și relaxare, Proceeding of the XLVth Colloque Ampere, Ljubljana, 6 –11 septembrie 1966, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967, p. 1171.
326. S. Haroche – Conferința internațională privind pomparea optică și forma ■ liniei atomice (OPaLS), 25–28 iunie 1968, Varșovia, Polonia.
327. HA Tolhoek – Rev. Mod. Fizica, 28, 277 (1956).

328. A. Kastlep – Proc. Fiz. Soc. (Londra), A 67, 853 (1954).
329. Louisell, Pi dd și Crane – Phys. Rev., 94, 7 (1954).
330. HG Dehmelt – Conferințe internaționale CNRS privind rezonanța magnetică (LXXXVI), edițiile CNRS, Paris, 7-9 iulie 1958, p. 72.
331. P. Kusch și H. Talb – Phys. Rev., 75, 1477 (1948).
332. JL Hobart-Teză, Universitatea Michigan. 1962.
333. JC Lehman și R. Barbé – CR Acad. (Paris), 257, 3152 (1963).
334. PL Bender, EC Beaty și AR Chi–Phys. Rev T etters, 1, 311 (1958).
335. EC Beaty. PL Bender și AR Chi – Phys. Rev. pr. Rev. 112, 450 (1958).

276

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

336. B. Cagnac și J. P. Barrat, CR Acad. Sc. (Paris), 249, 534 (1959).
337. C. Cohen-Tannoudji - Relaxarea cvadrupolară a mercurului. Scoala Normala Superioara, Paris, aprilie 1961.
338. A. Abragam – Electron Resonance, voi. II, p. 89.
339. HC Torrey - Fiz. Rev., 76, 1059 (1949).
- [PubMed] 340. C. Cohen-Tannoudji et al. – CR Acad. Sc. (Paris), 257, 413 (1963).
- , CAS 341. B. Cagnac și J. Brossel – CR Acad. Sc. (Paris), 249, 77 (1959).
342. J. Brossel și C. Cohen-Tannoudji – CR Acad. Sc. (Paris), 258, 6119 (1964).
343. F. Hartmann – CR Acad. Sc. (Paris), 257, 2447 (1963).
344. JL Mosser et al. – J. Phys. Rod., 16, 614 (1955).
345. RJ Mc Neal - J. Chem. Phys., 40, 1089 (1964).
346. HM Goldenberg, D. Kleppner, NF Ramsay – Phys. Rev., 123, 330 (1961); 126, 603 (1962).

347. M. Arditi și TR Carver – Fiz. Rev., 112, 449 (1958).
348. LW Anderson, FM Pipkin, JC Baird – Phys. Rev. Letters, 4, 69 (1960); Fiz. Rev., 120, 1279 (1960).
349. FJ Adrian - J. Chem. Phys., 32, 972 (1960); Fiz. Rev, 127, 837, ('962).
350. H. Margeanu, P. Fontana si L. Klein – Phys. Rev., 115, 87 (1959).
351. KB Robinson - Fiz. Rev., 117, 1275 (1960).
352. YA Clarke - J. Chem. Phys., 36, 2211 (1962).
353. R. Hermann și H. Margenau – Phys. Rev., 122, 1204 (1961).
354. RG Brewer - J. Chim. Phys., 38, 3015 (1963).
355. F. Masnou-Seeuws și MA Bouchiat – J. Phys., 28, 406 (1967).
356. D. Kleppner, HM Goldenberg și FF Ramsay – Phys. Rev., 126, 603 (1962).
357. Holloway, Lüscher și Novik – Phys. Rev., 126, 2109 (1962).
358. Pipkin și Lambert – Phys. Rev., 127, 787 (1963).
359. Lambert și Pipkin - Phys. Rev., 128, 198 (1963).
360. EB Alexandrov și VA Khodovoi – Optica i Spectroscopia, 13, 424 (1962).
361. F. Grossetête – CR Ac. Sc. (Paris), 258, 3668 (1964).
362. AE Glassgold - Fiz. Rev., 132, 2144 (1963).
363. LC Ballino, RJ Hanson și FM Pipkin – Phys. Rev., 133 A, 607 (1964).
364. JT Sibilica – Teză, Princeton, 1962.
365. B. Cagnac – Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1953.
366. W. Anderson – Fiz. Rev., 104, 850 (1956).
367. JE Blamont și JM Winter – CR Acad. Sc. (Paris). 244, 332 (1957).
368. V. Hugues și L. Grabner – Phys. Rev., 79, 829 (1950).
369. S. Meiboom și JJ Kaplan – Phys. Rev., 104, 499 (1957).
370. H. Salwen - Fiz. Rev., 99, 1274 (1955).
371. V. Hugues și L. Grabner – Phys. Rev., 82, 561 (1951).

372. ID Abella – Fiz. Rev. Letters, 9, 453 (1962).
373. J. Margerie – Proceedings of the Xllth Colloque Ampère, Bordeaux 17–21 September (1963), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, p. 69.
374. CA Hutchison, Jr. și BW Mangum-J. Chim. Phys., 29, 952 (1958); 34, 908 (1961)
375. RW Brandom, RE Gerkin și CA Hutchison, Jr. – J. Chem. Phys., 37, 447 (1962).
376. MS de Groot și JH Von der Waals – Molecular Physics, 2, 333 (1959); 3, 190 (1960); 4, 189 (1961).
377. WA Yager, E. Wasserman și RMR Cramer - J. Chem. Phys., 37, 1148 (1962).

REFERINȚE

277

378. LH Piette, JH Sharp, T. Kuwana și JN Pitts – J. Chem. Phys., 36, 3094 (1962).
379. B. Smailfr - J. Chem. Phys., 37, 1578 (1962).
380. S. Geschwind, RJ Collins și A. L. Schawlow – Phys. Rev. Letters, 3, 545 (1959).
381. WH Culver, RA Satten și CR Visvanathan - J. Chem. Phys., 38, 773 (1962).
382. J. Brossel, S. Geschwind și AL Schawlow – Phys. Rev. Letters, 3, 548 (1959).
383. S. Sugano și T. Tanabe - J. Phys. Soc. Japonia, 13, 880 (1958).
384. S. Sugano și eu Tsujikawa - J. Phys. Soc. Japonia, 13, 899 (1958).
385. NV Karlov, J. Margerie și Y. Merle d'AuBiGNÉ - J. Phys. Radium, 24, 717 (1963).
386. J. Brossel și J. Margerie, Paramagnetic Resonance, Academie Press, New York, 1963, p. 535.
387. J. Margerie - CR Acad. Sc. (Paris), 257, 2634 (1963).
388. J. Margerie - CR Acad. Sc. (Paris), 255, 1598 (1962).

389. CK Asawa și RA Satten - Phys. Rev., 127, 1542 (1962).
390. WSC Chang și JQ Burgess – Applied Optics, 1, 329 (1962).
391. I. Wieder – Phys. Rev. pr. Letters, 3, 468 (1959).
- CAS 392. N. Bloembergen, P. Pershan și L. Wilcox, Phys. Rev., 120, 2014 (1960).
- CAS 393. Seria GW și MJ Taylor – J. Phys. Rod., 19, 901 (1958).
394. J. Brossel – Rendiconti SIF XVII, Corso, 1962, p. 187.
395. DP Devor, IJ d'HAENENS și CK Soția – Phys. Letters, 8, 432 (1962).
396. GM Zverev, AM Prokhorov și AK Shertchenko – Zhur. Exp. în Teoretă.
Phys., 44, 1415 (1963).
397. A. Scabo – Proceedings of the IEEE, 51, 1037 (1963).
398. J. Lambe și J. Baker – Quantum Electronics, Columbia University Press, 1960, p. 93.
399. BR Mac Avoy, DW Feldman, JG Castle, Jr. și RW Warren – Phys. Rev. Letters, 6, 618 (1961).
400. G. Raoult, M. Lacombar și J. L Logarde – Proceedings of the Xllth Coloque
Ampère, Bordeaux 17–21 septembrie (1963), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.
401. AL Schawlow și CH Townes – Phys. Rev., 112, 1940 (1958).
402. TH Maiman - Nature, 187, 493 (1960).
403. N. Bloembergen – Fiz. Rev. Lett., 2, 84 (1959).
404. J. Brossel și J. Margerie – J. Proceedings of the First International Conference on
Paramagnetic Resonance, Ierusalim 1962, Academie Press, New York, 1963, voi. II, p. 535.
405. J. Margerie – J. Phys., 23, 265 (1962).
406. S. Jacobs, G. Gould și P. Rabinowitz – Phys. Rev. Letters, 7, 451 (1961).
407. BA Lengyel – Lasers, J. Wiley and Sons, New York, 1962.

408. WR Bennett – Applied Optics, Supplement on Optical Masers, Methuen, Londra, 1962, p. 24.
409. OSHeavens –Applied Optics, Supplement on Optical Masers, Methuen, Londra, 1962.
410. OSHeavens –Optical Masers, Methuen, Londra, 1964.
411. P. Davidovits și R. Novik – Proceed. IEEE, 54, 155 (1966).
412. F.Hartmann – Journ. de Phys., 28, 288 (1967).
413. RFC Vessot, LF Meuller și J. Vanier –Proceedl.EEE-NAS A Symposium on Short Terni Frequency Stability, 1964, p. 111.
414. J. Brochard, R. Chabbal, H. Chantrel și P. Jaquinot - J. Phys. Radium, 18, 596 (1957).

278

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

415. J. Wieder și WE Lamb, Phys. Rev., 107. 125 (1957).
416. J. Brochard, R. Chabbal, H. Chantrel și P. Jaquinot - Journ. de Phys., 13, 433 (1952).
417. HR Hirsch – Bull. A.m. Fiz. Soc., 5, 274 (1960).
418. JN Dodd – Proc. Fiz. Soc., 77, 669 (1961).
419. HR Hirsch și CV Stager – JOSA, 50, 1052 (1960).
420. F. Bitter și colab. – Raportul MIT nr. 70, 1963.
421. WW Smith – Bull. Am Phys. Soc., 8, 9 (1963).
422. C. Stager și R. Kohler – Bull. A.m. Fiz. Soc., 5, 274 (1960).
423. AV Melissinos – Fiz. Rev., 115, 126 (1959).
424. MN McDermot și colab. - Taur. A.m. Fiz. Soc., 5, 411 (1960).
425. P. Thaddeus et al. - Taur. A.m. Fiz. Soc., 6, 74 (1961).
426. P. Thaddeus și R. Novick – Phys. Rev., 126, 1774 (1962).
427. R. Novick și A. Lurio – Bull. A.m. Fiz. Soc., 7, 258 (1962).

428. Tadeu și M. N. McDermott – Bull. A.m. Fiz. Soc., 6, 75 (1961).
429. P. Thaddeus și MN McDermott – Bull. A.m. Fiz. Soc., 7, 25 (1962).
430. MN McDermott și P. Thaddeus – Bull. A.m. Fiz. Soc., 7, 433 (1962).
431. R. Novick, BW Perry și EB Solomon – Bull. A.m. Fiz. Soc., 9, 625 (1964).
432. A. Landmann, P. Thaddeus și R. Novick – Bull. A.m. Fiz. Soc., 7, 26 (1962).
433. A. Gallagher și A. Lurio – Phys. Rev. Lett., 10, 25 (1963).
434. RJ Goshen, H. Bucka, B. Budick, A. Landman și R. Novick – Bull. A.m. Fiz. Soc., 8, 262 (1963).
435. A. Lurio și R. Novick – Bull. A.m. Fiz. Soc., 9, 626 (1964).
436. B. Budick, H. Bucka, RJ Goshen, A. Landmann și R. Novick – Bull. A.m. Fiz. Soc., 8, 262, 352 (1963).
437. S. Marcus, B. Budick și R. Novick – Bull. A.m. Fiz. Soc., 10, 49, (1965).
438. GV Markova și MP Ceaika – Optika i Spektroskopia, 17, 319 (1964).
439. Baumann – Zeit f. Naturforschung, 23 a, 620 (1968).
440. Copley, Kibble and GW Series – J. Phys. B. (Proc. Phys. Soc.), 1, 724 (1968).
441. Kibble, Copley și Krause - Phys. Rev., 153, 9 (1967).
442. RD Kaul - Teză, MIT, 1963.
443. H. Cottet, E. Geneux și C. Rieben– Helv. Fiz. Acta, 38, 343 (1965).
444. JP Descoubes – Thèse, Paris, 1967.
445. RG Brewer – J. Chim. Phys., 40, 1077 (1964).
446. RJ McNeal, RA Bernheim, R. Bersohn și M. Dorfman – J. Chem. Fizic, 40 1678 (1964).
447. RA Bernheim – Pompare optică: o introducere, WA Benjamin, Inc., New York

și Amsterdam, 1965.

448. RL Barger, HP Broida, AJ Estlin și HE Rodford – Phys. Apoc. Scrisori, 9,

345 (1962).

449. KM Evenson, JL Dunn și HP Broida – Phys. Rev., 136, A 1566 (1964).

450. HG Dehmelt și KB Jeffers – Phys. Rev., 125, 1318 (1962).

451. RL Driscoll și PL Bender – Fiz. Rev. Lett., 11, 413 (1958).

452. G. Bene, P. Denis și R. Extermann – Annales de 'Inst Polytechn. de Grenoble.

numéro Spécial, 1953, p. 37.

453. G. Fischer, R. Beeler, C. Manus, G. Béné, P. Denis și R. Extermann – Arh. Ac.,

7, 397 (1954).

REFERINȚE

279

454. G. Bène, P. Denis și R. Extermann - Helv. Fiz. Acta, 26, 267 (1953).

455. G. BÉNÉ - Helv. Fiz. Acta, 24, 367 (1951).

456. L. Dick, R. Foucher, N. Perrin, H. Vartapetian, G. Béné, P. Denis și R. Extermann

- CR Acad. (Paris), 239, 1376 (1954).

457. J. Winter, C. Manus, G. Béné, P. Denis și R. Extermann - Arh. Sc., 7, 231 (1954).

458. J. Winter, J. Solomon, C. Manus, G. Béné, P. Denis și R. Extermann – CR Acad.

(Paris), 239, 803 (1954).

459. C. Manus, G. Béné, R. Extermann și R. Mercier – Helv. Fiz. Acta, 28, 617 (1955).

460. P. Grivet – Revue Générale d'Electrcité, 67, 285 (1958).

461. JP Heppner – Goddard Space Flight Center Administrația Națională de Aeronautică și Spațiu

(Republicat prin amabilitatea autorului și a Societății americane de rachete).

462. L. Molnar și JP Mosnier – Annals of Radioelectricity, 16, 3 (1961).
463. PL Bender – Conturi ale celui de-al 9-lea Colocviu Ampere, Pisa, 1960, p. 621.
464. AL Bloom – Applied Optics, 1, 61 (1962).
465. TL Skillman – Intem. Hidrograf. Rev., 37, 107 (1960).
466. HE Debolt – Electronics, 15, 49 (1960).
- , CAS 467. FD Colegrove și PA Franken – Phys. Rev. pr. Lett., 4, 548 (1960).
468. T. Киво, K. Ohkawa, A. Nishikawa și T. Miyazawa – Mitsubishi Denki Lab. Reprezentant. (Japonia), 8, 1 (1967).
469. M. Lacroix și L. Malnar – The Electric Wave, 48, 164 (1968).
470. CH Townes – Journal of Applied Physics, 22, 532 (1951).
471. J. Bonanomi – Actes du Congrès International de Chronométrie de Lausannes, 1964, p. 277-296.
472. Mc. Coubrey – PIEEE, Standarde de frecvență atomică, voi. 54, 2, februarie 1966.
473. A. Vessot, M. Peters et al. – O comparație între hidrogen și frecvența césium dards, trans, despre Instrumentație, decembrie 1966.
474. A. Bechler, RI Mahler, RW Richardson – Ceziul transmite timpul și frecvența atomică standarde, Metrol., voi. 1, 1965, p. 114.
475. Holloway și Woodward – Progrese în dezvoltarea oscilatorului cu fascicule de césium pentru orientare aerospațială, Proc. al 18-lea Simpozion de control al frecvenței, 1964, p. 366.
476. Holloway și Sanborn – Proc. A 9-a Anuală privind controlul frecvenței, Fort, Monmouth, 1965, p. 344.
477. JC Helmer – Microwave Journal, mai 1964, p. 60.

478. J. Vebersfeld – Les masers oscillateurs, Bruit de fond, ISEP, 1965, p. 45.

479. Goldemberu, Kleppner și Ramsay – Phys. Rev. Letters, 5, 361 (1960).

480. Kleppner, Berg, C. Rampton, Ramsay, Vessot, Peters și Vanier – Phys. Apoc., 138,

A 972 (1965).

481. M. Packard și E. Schwartz – IRE Trans, on Instrumentation Dec. 1962, voi.

1-11, p. 215, 233.

482. JP Gourber – Annales de Radioélectricité, 20, 191 (1965).

483. Bonanomy – Standardele de frecvență pasivă, Proc. XV Adunarea URSI, München.

484. M. Lacroix și L. Malnar – The Electric Wave, 48, 189 (1968).

485. M. Arditi și I. Arver – J. Applied Physics, 36, 443 (1965).

486. F. Hartmann – Ann. Phys., 2, 329 (1967).

487. P. Cerez, M. Arditi și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris), 267, 282 (1968).

488. C. Cohen-Tannoudji și S. Haroche – Journal of Physics, 30, 125, 153 (1969).

489. R. Wallace-Molecular Physics, 11, 5, 457 (1966).

280

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Crossref, CAS 490. C. Cohen-Tannoudji și S. Haroche – CR Acad. Sc. (Paris), 261, 5400 (1965).

491. GC Wick - Rev. Fr. Mod. Phys., 27, 339 (1955).

492. C. Cohen-Tannoudji – Complemente de mecanică cuantică, curs ciclul III, poli- .

copiat, Paris, 1966.

, CAS 493. S. Autler și C. Townes, Phys. Rev., 100, 703 (1955).

494. C. Cohen-Tannoudh – Journal of Physics, 24, 653 (1963).

495. C. Cohen-Tannoudji și Y. Brossel, CR Acad. Sc. (Paris), 258, 6119 (1964).

496. Y. C. Lehmann și Y. Brossel – C. R Acad. Sc. (Paris), 262, 62 (1966).
- , CAS 497. W. Happer și B. Mathur, Phys. Rev., 163 12 (1967).
498. C. Cohen-Tannoudji și F. Laloe – Journ. of Phys, 28. 505, 722 (1967).
499. P. Hammerlino – Austrian Physical Acta, 28, 299 (1968).
500. ME Perl, II Rabbi și B. Senitzky – Phys. Rev., 98, 611 (1955).
501. H. Krüger și K. Scheffler, J. Phys. Rad., 19, 854 (1958).
- CAS 502. J. C. Pebay-Peyroula, J. Brossel și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris), 244, 57, (1957); Rev. 245, 840 (1957).
503. P. Buck și I. Rabbi – Phys. Rev., 107, 1291 (1957).
504. Seria GJ Ritter și GW – Proc. Fiz. Soc., A 68, 450 (1955); Proc. Roy. Soc. Rev. 238, 473 (1957).
505. GS Bogle, YN Dodd și WL McLean – Proc. Fiz. Soc. B, 70, 796 (1957).
- CAS 506. P. Sagalyn, A. Melissinos și F. Bitter, Phys. Rev., 109, 375 (1958).
507. AC Melissinos – Bull. Amer. Fiz. Soc., 4, 11 (1959).
508. YN Dodd - Proc. Fiz. Soc., 78 (1961).
- Articol gratuit PMC] [PubMed] 509. P. Barrat și John Butaux, CR Acad. Sc. (Paris), 253, 2668 (1961).
- CAS 510. B. Decomps, J. C. Pebay-Peyroula și J. Brossel, CR Acad. Sc. (Paris), 251, 94r (1960).
511. JP Descoubes - CR Acad. Sc. (Paris), 259, 327 (1964).
512. G. von Oppen – OPaLS, Varşovia, Polonia, 25–28 iunie (1968), p. 97.
513. C. Füchtbauer, G. Joos și O. Dinkelacker – Ann. din Phys., 71, 204 (1923).
514. MW Zemansky – Fiz. Rev., 36, 919 (1930).
515. P. Pe mine – Ann. din Phys., 8, 500 (1931).

516. CA Piketty-Rives, F. Grossettete și J Brossel – CR Acad Sc. (Paris), 258,

(1964).

] [PubMed] 517. J. P. Faroux și J. Bruxelles, CR Acad. Sc. (Paris), 264,1452 (1967).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.1102> , Google Scholar Crossref , CAS 518. M. Barrat, CR Acad. Sc (Paris), 268, 475 (1969).

519. ER Cohen, JWM du Mond, TW Layton și JS Rollett – Rev. Mod.

Phys., 27, 363 (1955).

520. M. Leduc, Jean Brossel și Jean Claude Leumann – CR Acad. Sc. (Paris), 263

740 (1966).

521. PW Spence și MN Mc. Dermott–Fiz. Lett., 24 A, 430 (1967).

522. L.ObschewskiandE. W. Otten – Timpul. f. Fizica, 196, 77 (1966).

523. H.Ackermann, G.Zu Putlitz și EW Weber – PhysicsLetters,24A,567(1967),

524. L. Olschewski și E. W. Otten – OPaLS, Varșovia, Polonia, 25–28 iunie (1968), p.94.

525. L. Olschewski și E. W. Otten – Z. Fizica, 200, 224 (1967).

526. HJ Besch, V. Kopf și BW Otten – Phys. Lett., 25 B, 120 (1967).

527. O. Ames, EA Phylips și SS Glickstein – Phys. Rev., 137 E 1157 (1965).

528. HJ Besch, V. Kopf, EW Otten și Gh. von Platen – OPaLS, Varșovia, Polonia,

25-28 iunie (1968), p. 99.

REFERINȚE

281

529. HG Robinson și GS Hayne – OPaLS, Varșovia, Polonia, 25–28 iunie (1968),

p. 99.

530. L. W Anderson și AT Ramsey – Phys. Rev., 132, 712 (1963).

531. M. Arditi – Annales de Physique, 5, 973 (1960).

532. AL Bloom și JB Carr – Phys. Rev., 119, 1946 (1960).
533. RH Lambert și FM Pipkin – Fiz. Rev., 129, 1233 (1963).
534. R. Novicł și HE Peters – Phys. Rev. Letters, 1, 120 (1958).
535. TR Carver – Conferința Ann Arbor privind pomparea optică, editată de Universitatea
* din Ann Arbor, Michigan, 1959, p. 29.
- , CAS 536. LW Anderson și AT Ramsey, Phys. Rev., 124, 1862 (1961).
537. SM Jarrett – Teză, Universitatea din Michigan, 1962.
538. L I. Rabbi, S. Millman și P. Kusch – Phys. Rev., 55, 526 (1939).
539. F. Ackermann, EW Otten, G. zu Putlitz, A. Schenck și S. Ullrich – OPaLS, 1999;
Varșovia, Polonia, 25–28 iunie (1968), p. 13.
540. M. Krainska – OPaLS, Varșovia, Polonia, 25–28 iunie (1968), p. 73.
541. HJ Klüge și EW Otten – Colocviul de spectroscopie atomică, 7–9 octombrie 1968, 1968;
Caen, p. 5.
542. M. Maujean și JP Descoubes – CR Acad. Sc. (Paris), 264, 1653 (1967).

Anexe

Anexa I

Excitarea optică selectivă a atomilor

A. Producerea inegalităților populației în subnivelurile magnetice $|m\rangle$ a unei stări atomice excitate. Conform principiului stabilității spectroscopiei [1], atunci când starea excitată a anumitor atomi creată prin absorbția luminii incidente are un moment unghiular care nu dispare, diferitele subnivele magnetice $|m\rangle$ din starea excitată va fi populat inegal. Această inegalitate a populației depinde de polarizarea și direcția fasciculului de lumină incidentă, în raport cu orientarea câmpului magnetic continuu H_0 în care se află celi de rezonanță.

Luând în considerare numărul cuantic al nivelului de sol atomic F_y , cel al nivelului excitat F_m și probabilitățile de tranziție între aceste două niveluri, pot fi formulate următoarele reguli:

1. Atomii excitați prin lumina polarizată liniară π se concentrează spre subnivelurile magnetice ale stării excitate $|m\rangle = |\mu\rangle$, indiferent de raportul dintre F_y și F_m .

2. Acolo unde excitația se face prin lumină polarizată σ (în lumină naturală incidentă), atomii sunt concentrați spre subnivelurile magnetice $|m\rangle = | + F_m \rangle, | - F_m \rangle$ a stării excitate ($\rightarrow |m| = w_{\max}$).

3. Atomii excitați prin lumina polarizată $\sigma+$ sau $\sigma-$ sunt concentrați spre subnivelurile magnetice $|m\rangle = | + F_m \rangle$ și $|m\rangle = | - F_m \rangle$ respectiv.

B. Producerea inegalităților populației de subniveluri magnetice $|m\rangle$ a unei stări fundamentale atomice prin iluminare cu radiații de rezonanță de orientare și polarizare corespunzătoare. Excitarea optică a atomilor de către componente radiative Zeeman selectate duce la o selecție a sub-nivelurilor magnetice $|m\rangle$ a stării excitate din care atomii revin la starea fundamentală conform regulilor probabilităților de tranziție. În acest fel, sub influența radiațiilor optice, o schimbare are ca rezultat populația sub-nivelurilor stării fundamentale. Producerea și întreținerea

284

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

Menținerea unei inegalități a populației din sub-nivelurile aparținând stării fundamentale printr-o astfel de pompă optică [2] înseamnă că nici nivelul atomic nu este! nici nivelul solului atomic nu sunt perturbati prin ciocniri sau alte cauze externe.

Fig. 1. – a. Tranziția $F_p = 1$

$F_m = 2$; π excitație. În urma citației, atomii populează subnivelul $|m\rangle = |0\rangle$. b. Tranziția $F_{j1} - 1$ $F_m = 1$; π excitație. Atomii vor popula subnivelul $|m\rangle = |0\rangle$. c. Tranziția $F_{j1} = 1$

$F_m = 0$; π excitație. Atomii vor popula sub-nivelurile $|m\rangle = |I + 1\rangle$ și $|m\rangle = |-1\rangle$.

$m = |0\rangle \quad +1$

$JJ = |0\rangle \quad +/$

b

Fig. 2. – a. Tranziția $F_u = 1$

$F_m = 2$; σ excitație (sau lumină naturală). Atomii populează subnivelurile $|m\rangle = |I + 1\rangle$ și $|m\rangle = |-1\rangle$. b. Tranziția $F_{\setminus z} = 1$ «t

$F_m = 1$; σ excitație (sau lumină naturală). Atomii populează subnivelurile $|m\rangle = |I + 1\rangle$ și $|m\rangle = |I - 1\rangle$. c. Tranziția $F_p = 2$

$F_m = 1$; σ excitație (sau lumină naturală). Atomii populează subnivelul $|m\rangle = |0\rangle$.

Notă prin F_u . numărul cuantic al nivelului solului atomic și prin F_m cel al nivelului atomic excitat, dintr-o inspecție a probabilităților de tranziție între cele două niveluri putem enunța următoarele reguli:

1. 0 excitație π cu lumină liniar-polarizată concentrează atomii spre subnivelurile interne $|\mu\rangle$ (adică $\rightarrow |\mu\rangle = |\theta\rangle$) când $F^* < F_m$ și spre subnivelurile externe $|\mu\rangle$ (adică $\rightarrow |\mu\rangle = |\theta\rangle$) când $F^* > F_m$ (Fig. 1).

APENDICE

285

2. În cazul excitației σ (cu lumină naturală incidentă), atomii sunt concentrați spre subnivelurile externe $|\mu\rangle$ (adică $|\mu\rangle = |F_p\rangle$), când $F^* < F_m$ și spre sub-niveluri interne $|\mu\rangle$ (acea $|\mu\rangle = |\theta\rangle$), când $F^* > F_m$ (Fig. 2).

Fig. 3.-- a. Tranziția $F_y = 1$ $F_m = 2$; σ^+ excitație. Atomii populează subnivelul $|\mu\rangle = |\mu + 1\rangle$. b. Tranziția $F_n = 1$ «r $F_m = 1$; σ^+ excitație. Atomii populează subnivelul $|\mu\rangle = |\mu + 1\rangle$. c. Tranziția: $F_g = 2$ $F_m = 1$; σ^- excitație. Atomii populează subnivelurile $|\mu\rangle = |\mu + 1\rangle$ și eu $|\mu\rangle = |\mu + 2\rangle$.

3. 0 excitație prin lumină polarizată circular dreapta (σ^+) sau polarizată circular stânga (σ^-) duce la o concentrare de atomi fie spre subnivelurile $|\mu\rangle = |\theta\rangle$ fie către subnivelurile $|\mu\rangle = |\theta\rangle$ (Fig. 3).

Referințe

1. W Heisenberg – Zeits f. Phys., 49, 609 (1928).
2. A. Kastler – J. Phys. Radium, 11, 255 (1950).

Anexa II

Modularea luminii fluorescente într-un experiment cu dublă rezonanță

Au fost efectuate calcule cuantico-mecanice care dau expresii explicite pentru intensitatea luminii fluorescente, $L_f(\hat{t})$, în funcție de timp, într-un studiu al modulației luminii fluorescente înregistrate într-un experiment de rezonanță magneto-optică dublă.

286

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

de Dodd și Seria [1] și independent de Barrat [2]. Rezultatele lor sunt de acord. Expresia generală a intensității liniei de fluorescență este următoarea:

$$L_f(\omega) = L_r \sum_{\mu, n} \langle \mu | \rho | \mu \rangle \langle n' | \mu' \rangle \langle \mu' | n' \rangle$$

m, μ , n,

m', μ, n'

Γ

$$X \text{ ----- } \exp [-i (m - m' - n + \eta') \omega_0 t], \quad (1)$$

$\Gamma + iA$

unde n, μ, n, m', μ' și n' iau valorile $-J, -J + 1, J, \dots$

$$= F_n F^* = \langle \mathbf{e} | \mathbf{P} | g \rangle \langle g | \mathbf{e} | \mathbf{P} | n \rangle,$$

$$\mathcal{M}_{mm'} = G^* G_m = \langle g | \mathbf{e} | p \rangle \langle m' | \mathbf{e} | \mathbf{P} | g \rangle,$$

\mathbf{e} este vectorul unitar paralel cu vectorul electric al luminii de excitație, \mathbf{e}_0 este vectorul unitar paralel cu vectorul electric al luminii emise, Γ este constanta de dezintegrare a stării atomice excitate, $x = (n - \eta') \omega_0 + (\mu - \mu') p$ este frecvența și

$$p = (\delta^2 + \hbar^2)^{1/2} \cdot b = \gamma H, \quad \delta = \omega - \omega_0 \text{ și } \omega_0 = \gamma H$$

Relațiile dintre $p, b, \delta, \omega, \omega_0$ și β sunt prezentate în Figura 1.

Fig. 1. — Ilustrarea relațiilor dintre $p, b, \omega, \omega_0, \delta$ și β în cazul modulației luminii.

Formula (1) se obține luând pătratul modulului expresiei reprezentând câmpul complex E al luminii emise. Această expresie este o sumă a mai multor termeni periodici, frecvențele acestora depinzând nu numai de numerele cuantice n care dă stările proprii de energie pentru procesul de emisie de lumină, ci și de numerele cuantice n care descriu procesul excitant și de μ , numerele cuantice relative. față de axa c a sistemului de referință rotativ. Aceste diferite notații sunt introduse deoarece sunt folosite în realizarea diferitelor combinații de state. Pentru

APENDICE

287

din aceleași motive, în calculul câmpului conjugat complex introducem m', μ' și n' . Când se calculează modulul pătrat al lui E pentru a obține intensitatea luminii, termenii pentru care m, μ și n sunt identici cu m', μ' și, respectiv, n' au contribuții în componente separate ale lui E , în timp ce termenii încrucișați reprezintă interferența Γ

probabilități. Factorii dau evaluări cantitative pentru coerența $\Gamma + ix$

grad. Un anumit termen din (1) este semnificativ sau neglijabil, în funcție de faptul că x este mult mai mic sau mult mai mare decât Γ .

Γ

Pe lângă factorii - » expresia (1) conține elemente esențiale ale $\Gamma + ix$

experiment cu dublă rezonanță sub formă transparentă:

– factorii $\langle n | \mu \rangle$, care sunt determinați de direcția și polarizarea fascicului luminos excitant; ele formează o matrice de excitație;

– producția $\langle m | \mu \rangle \langle \mu | n \rangle$ și $\langle \eta' | \mu' \rangle \langle \mu' | n' \rangle$ care descriu eficiența perturbației câmpului H_r asupra amestecului de stări $\langle m | \mu \rangle$ etc. Ele par a fi funcții ale η și H și indică comportamentul de rezonanță în regiunea $H = H_0$. Acestea, împreună cu $\langle n | \mu \rangle$, determină amplitudinile probabilităților Statelor $| m \rangle$ și conjugatele lor la momentul emisiunii;

– factorii $\langle m | \mu \rangle$, care sunt determinați de direcția de observare a luminii fluorescente și de orientarea unui analizor atunci când este utilizat doar unul. Acestea formează matricea de emisie;

– în sfârșit, sunt factorii exponențiali care descriu modulația luminii fluorescente. Acești factori apar în perechi conjugate, ducând astfel la funcții reale în sinus și cosinus. După cum era de așteptat, modulația este prezisă la frecvența ω_0 și la

$g. 3\omega$

anumite frecvențe multiple: $\omega_0 = - , \dots \rightarrow 2\omega$.

2 2

Se pot distinge trei cazuri:

1. Cazul în care direcția și polarizarea luminii incidente sunt alese în așa fel încât atomii să fie excitați în stare proprie pură, mai degrabă decât într-o suprapunere de stări. În acest caz, în expresia analitică apare doar $n = n'$, adică conține doar elementele diagonale ale matricei de excitație. Pentru a descrie starea de suprapunere datorată perturbației introduse de câmpul de radiofrecvență, singurii termeni care trebuie specificați în matricea de emisie par a fi termenii pentru care $\mu' = \mu$. Acestea reprezintă coerența deplină între componentele (η, μ, m) și (η', μ', m') deoarece, ca $n = n'$ și $\mu = \mu'$, avem $x = 0$. Γ

factorul \dots este independent de H .

$\Gamma + ix$

Condiția $\mu = \mu'$ este doar expresia analitică pentru coerența indusă de câmpul de radiofrecvență și corespunde faptului că stările notate cu $| \mu \rangle$ sunt stări proprii ale Hamiltonianului total în sistemul rotativ de referință[l],

2. În acest caz, direcția și polarizarea luminii incidente sunt alese astfel încât procesul de excitare în sine să producă atomii într-o stare de suprapunere - adică termenii matricei de excitație pentru care sunt acum luați în considerare $\eta \neq n'$. Deși $\eta \neq n'$, este posibil să se satisfacă $x < \Gamma$, dar numai pentru $\mu \neq \mu'$ și numai pentru anumite

METODE OPTICĂ ȘI SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

valorile p . Condiția $\mu = \mu'$ indică faptul că acești termeni nu reprezintă coerență în sensul cazului 1. În acest caz, coerența este o consecință a degenerării între frecvențele diferitelor componente ale funcției de undă atomică p , în funcție de ω ; coerența apare numai la unele valori particulare ale lui H .

3. Când $\omega_0 < \Gamma$: Γ poate apărea un nou efect de interferență. Este diferit de cazurile 1 și 2, cu condiția ca $\mu = \mu'$ și $x < \Gamma$ pentru toate numerele cuantice m, m', n și n' . Acest caz a fost demonstrat experimental de Kibble și Series [3].

În [4] este dată o descriere extinsă a modulării luminii fluorescente într-un experiment cu dublă rezonanță.

În sfârșit menționăm legătura strânsă dintre fenomenul de modulare a luminii fluorescente într-un experiment cu dublă rezonanță și fenomenul de împrăștiere coerentă a radiației de rezonanță observat de Brossel, Barrat și colab. [5]. De asemenea, acest fenomen este strâns legat de absorbția și emisia anormală a radiației de rezonanță [6] și de modularea radiației de rezonanță optică absorbită [7].

Referențe

1. Seria JNDodd și GW -Proc. Roy. Soc., 263 A, 353 (1961).
2. JPBarrat – Proc. Roy. Soc., 263 A, 371 (1961).
3. Seria PPKibble și GW –Proc. Roy. Soc., A 274.213 (1963).
4. JNDodd, GW Series și MJ Taylor – Proc. Roy. Soc., A 273, 41 (1963).
5. Boutron, JP Barrat și J. Brossel – CR Acad. Sc. (Paris), 245, 2250 (1957).
6. FD Colegrove, PA Franken, RR Lewis și RH Sands – Phys. Rev. Lett., 3, 42C.
7. W. Bell și A. Bloom – Fiz. Rev., 107, 1559 (1957); Fiz. Rev. Lett., 6, 280, 623 (1961).

Anexa III

Experimentul lui Skinner și Appleyard

Între 1925 și 1930, un număr de experimentați [1] – [7] au măsurat gradul de polarizare al diferitelor linii optice excitate de fascicule de electroni de diferite energii. Aceasta a stabilit că radiația emisă de atomii excitați prin bombardamentul electronic poate fi polarizată paralel sau perpendicular pe fasciculul de electroni incidenti.

Aparatul experimental folosit de Skinner și Appleyard [2] pentru un studiu asupra mercurului este prezentat în Figura 1. Măsurători precise ale gradului de polarizare a diferitelor linii excitate de electroni în funcție de energia electronilor de bombardare

APENDICE

28!)

necesită o anumită omogenitate a fasciculului de electroni și, de asemenea, absența oricăror efecte secundare de emisie.

Lumina iese la fasciculul de electroni încrucișând vaporii de mercur și apoi se separă în componente de polarizare paralelă și polarizare perpendiculară față de fascicul. După traversarea spectrografului, aceste componente produc două pete pe o placă de fotografie. Astfel, pe placa de fotografie două puncte corespund oricărei linii spectrale. Dacă notăm cu $I_{||}/I_{\perp}$ raportul intensităților componentelor corespunzătoare, gradul de polarizare este definit prin relația:

În $I_{||}/I_{\perp} = 100 - i - \dots$, (1)

$I_{||} + I_{\perp}$

II

unde $I_{||}$ este componenta care are vectorul electric E paralel cu jetul de electroni și cu H_0 și este componenta cu vectorul electric perpendicular pe jetul de electroni.

Fig. 1. – Aranjament experimental utilizat în experimentul lui Skinner și Appleyard [2].

T – celi cu vapori atomici; L₁, L₂ – lentile optice; St – fante; P, R – prisme; D – detector.

Radiația optică emisă de atomii din celi T (Fig. 1) este focalizată pe fanta spectrografului printr-o lentilă de cuarț, în timp ce prisma P o împarte în două prin reflexie pe fața înclinată, producând o separare unghiulară de 20'. Radiația traversează apoi lentila de cuarț L₂ și intră în prisma reflectantă R, unde două componente ies într-un loc focalizat pe placa de fotografie D. Pentru a reduce efectul refracțiilor, prisma P este tăiată astfel încât axa sa optică să fie paralelă cu direcția. -tiori AB a fantei spectrografului.

290

METODE OPTICĂ DE SPECTROSCOPIE RADIO-FRECVENȚĂ

Rezultatele obținute pentru unele dintre liniile de mercur sunt prezentate în Figura 2. Ele au fost obținute făcând ca presiunea vaporilor de mercur (10-3 mmHg) să corespundă temperaturii camerei. Curentul din tubul de bombardare a fost $\times 10^{-4}$ A

(s-a constatat că polarizarea liniei nu este dependentă de curent). Câmpul terestru a fost redus la regiunea corespunzătoare de la 0,2 G la 0,02 G, fără nicio modificare a gradului de polarizare.

P%.

+30

+20 +10

0 -10 -20 -30

3,2'WÅ (6Ц-YBe)

b. 2-3650Å (6Ц-Г03)

c. 2- 3663Å (6Ц-7'Pi) d 3-3655K (69Pr-7°02)

Fig. 2. – Rezultatele experimentale pentru gradul de polarizare a unor Imes optici de Hg, reemis după bombardarea cu electroni.

4 6 8 10 12 /4 16

Electron veloc/tyi^'/v)

Smit [8] a investigat polarizarea radiației emise la diferite unghiuri împotriva direcției fasciculului de electroni incident. Rezultatele lui Smit sunt în acord cu relația

100

unde P_e este gradul de polarizare măsurat în direcția 0 în raport cu fasciculul de electroni incident și P este gradul de polarizare măsurat la -

2 împotriva fasciculului incident.

Au fost făcute o serie de încercări [9] – [11] de a interpreta teoretic rezultatele experimentale. Bethe a pornit de la formula lui Born de împrăștiere [12], derivată din teoria coliziunilor inelastice ale electronilor cu atomii:

$$P_d - P' = - \int u^* u_0 f_e \cdot dr, (3)$$

unde $F(pp')$ reprezintă probabilitatea de a excita nivelul atomic al numărului cuantic n , unde este funcția de undă a stării proprii a stării excitate n , u_0 este funcția de undă a stării proprii inițiale, p este impulsul electronului incident înainte de coliziune, p' este impulsul electronului incident după ciocnire și γ sunt coordonatele spațiale ale celui de-al j -lea electron.

APENDICE

291

Din considerente ale invarianței integrale de Eq. (3) sub rotația sistemului de referință printr-un unghi ϕ în jurul axei $p - p'$ (doar înmulțind funcțiile proprii cu $e^{im\phi}$ și $e^{-im\phi}$), obținem $m\theta - m = 0$. Aceasta dă o populație anisotropică a subnivelurilor magnetice ale stării excitate și polarizează astfel lumina emisă. Conform teoriei lui Bethe, există următoarele cazuri limită:

1. Energia electronilor incidente este aproape de energia nivelului atomic excitat, $p' \sim 0$. Atunci $p - p'$ ia direcția lui p care joacă rolul de axa de cuantificare. În acest caz, polarizarea luminii va fi liniară și paralelă cu p .

Luând în considerare un model ideal al unui atom care are un electron fără spin și presupunând că electronul care se ciocnește are suficientă energie cinetică pentru a excita atomul, câmpul magnetic H_0 fiind paralel cu direcția excitației, lucrurile se desfășoară după cum urmează: înainte de ciocnire momentul unghiular al electronului se află într-un plan normal vitezei; după ciocnire $v = 0$, astfel încât electronul nu poate transporta nici un moment unghiular. Când se face un echilibru al momentului unghiular, se constată că, printr-o coliziune electron - atom, un moment unghiular normal cu H_0 este aparent transferat atomului. De altfel, trecerea atomului de la starea fundamentală la starea excitată nu este însoțită de un schimb de componentă a momentului unghiular paralel cu H_0 , astfel încât tranziția se face cu $\Delta m = 0$. Lumina emisă atunci când atomul revine la sol. starea va fi polarizată paralel cu direcția fasciculului de electroni (conform regulilor de selecție ale efectului Zeeman). În conformitate cu principiul stabilității spectroscopiei, aceeași polarizare se poate obține și pentru $H_0 = 0$.

2. Pentru electronii de energii înalte, ușor diferiți de cei de niveluri excitate, se are $p' \approx p$. Apoi, $p - p' \approx p$ (Fig. 3); prin urmare polarizarea luminii va fi liniară și normală pe direcția p .

Fig. 3. – Conservarea impulsului $\vec{p} = \vec{p}' + \vec{p}_A$ în ciocniri electron - atom. $P - P_A$ ----- $\vec{p} - \vec{p}'$ -----

în ciocniri electron - atom. $P - P_A$ ----- $\vec{p} - \vec{p}'$ -----

Luând în considerare polarizarea inversă a liniilor de intercombinație între nivelurile triplet și singlet, Bethe și Oppenheimer [9] – [11] au subliniat că schimbul de spin trebuie luat în considerare între electronul incident și electronul atomic.

Rezultatele experimentale ale lui Skinner, Appleyard și colab., au fost parțial verificate de teoria de mai sus. Teoria Bethe și Oppenheimer oferă doar o explicație calitativă a fenomenului deoarece pleacă de la formula Born (3) [12], care este valabilă numai atunci când energiile electronilor excitanți sunt mari în comparație cu cele ale electronilor atomici și, de asemenea, pentru că alte posibile interacțiuni sunt neglijate.

Deși teoria existentă nu poate oferi o regulă generală pentru prezicerea stărilor de polarizare ale liniilor observate și, prin urmare, populațiile corespunzătoare ale diferitelor subnivele magnetice, faptul că o diferență de populație poate fi indusă

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

între sub-nivelurile atomice este destul de util. În acest fel putem face măsurători de rezonanță magnetică, dând determinări foarte precise ale cantităților caracteristice ale nivelurilor atomice excitate: duratele medii de viață, factorii Landé și constantele structurii hiperfine.

Referencés

1. J. P. Quarter – Z. Physik, 41, 674 (1927).
2. HW Skinner și ETS Appleyard – Proc. Roy. Lond., A 117, 224 (1928).
3. R. Quarter și W. Hanle – Z. Physik, 54, 819 (1929).
4. K. Steiner – Z. Physik, 52, 516 (1929).
5. W. Elenbaas – Z. Physik, 59, 289 (1929).
6. W. Elenbaas și MG Petri – Z. Physik, 54, 236 (1929).
7. W. Elenbaas și LS Ornstein – Z, Physik, 59, 306 (1929).
8. J. Smit – Physica, (Haag) 2, 104 (1935).
9. H. Bethe – Handbuch der Physik, Springer, voi. 24 (1), 1933, p. 508.
10. H. Bethe – Ann. d. Phys., 5, 325 (1930).
11. JR Oppenheimer – Z. Phys.. 43, 27 (1927).
12. M. Born - Z. Physik, 37, 863 (1926); 38, 803 (1926).

Anexa IV

efect Dicke

Efectul Doppler impune o limită inferioară a lățimii liniilor de absorbție. Pentru a obține liniile foarte Sharp cerute de standardele de frecvență, efectul Doppler trebuie redus cât mai mult posibil. Liniile de absorbție afectate predominant de efectul Doppler iau o formă gaussiană. Jumătatea lor este dată de relația:

$$(T \sqrt{2}$$

—

MI

(1)

unde M este masa moleculară și T temperatura absolută. Ca o ilustrare, lățimile Doppler ale unor linii de tranziție în metale alcaline sunt date în tabelul L

Singura modalitate de a slăbi efectul Doppler pare să fie prin reducerea vitezei medii a atomilor din interiorul celilor de rezonanță. Un prim pas în reducerea vitezei medii a atomilor din interiorul celilor de rezonanță este răcirea celilor. temperatura celi,

APENDICE

293

Tabelul l

	Frecvența de tranziție (MHz)	Temperatură Celi (°K)	Lățimea la jumătate Doppler (kHz)
H*	1420,4530017,4		
Na23-S		1771,623735,1	
Rb85	3035.703134.1		
Rb87	6834,683139,2		
Cs136		9192.632889.6	

În cazul metodelor optice de radio-spectroscopie, poate fi coborât doar la o anumită limită. Această valoare a temperaturii este impusă de tensiunea vaporilor necesară pentru o linie de fluorescență suficient de intensă.

A doua abordare este și mai eficientă. Este aplicabil la tranzițiile dipol magnetice care nu sunt prea afectate de ciocnirile atomilor responsabili de ei cu alți atomi sau molecule străine. Introduce într-o rezonanță celi un gaz nemagnetic la o asemenea presiune pentru a reduce calea medie liberă a atomilor alcalini la un nivel adecvat. Difuzia rapidă a atomilor alcalini este astfel împiedicată să atingă pereții celi de rezonanță sau regiunile celi în care câmpul de radiofrecvență capătă o fază și o direcție modificate. La o presiune mare a gazului tampon (extins până la infinit) linia de rezonanță este definită de [1]:

$$2\pi Z >$$

$$2\pi f H_2$$

$$\lambda_2 J$$

$$\lambda_2$$

$$(2)$$

unde D este constanta de difuzie a atomilor alcalini din gazul tampon și λ este lungimea de undă a radiației. Jumătatea liniei este

$$(A\nu)' = 5,6 - A\nu,$$

$$\lambda$$

(3)

unde D este lăţimea Doppler normală şi L este calea liberă medie [2]. Tabelul 2 oferă un număr de semilăţimi Doppler reduse pentru unele metale alcaline ai căror atomi se găsesc în prezenţa gazelor tampon.

Liniile de rezonanţă menţionate corespund tranziţiilor hiperfine în stările fundamentale ale atomilor alcalini. În standardele de frecvenţă există mult interes pentru linia $1F_x$, $nF1 = 0 > \rightarrow 1F2$, $mFz = 0 >$ a tranziţiilor hiperfine ale alcalinelor, a căror frecvenţă este independentă de câmpul magnetic (în câmpuri slabe). Astfel de tranziţii

294

METODE OPTICE DE SPECTROSCOPIE RADIOFRECVENTA

masa 2

Atom alcalin	Efect Doppler normal (Hz)	Gaz tampon	Temperatura Celi (°C)	L (10 ⁻² cm)	Efect Doppler redus (Hz)
Na23	He1501.321				
	5.5	103			Ne1501.423
16,9	cm				A1500.915
Rb87	He4004353				
	9.4	103			Ne400.562
4,4	cm				A400.338
Cs133	He300.3557				
3,26	cm	104			Ne300.470
					A300.2545

au fost observate pentru prima dată de Carver, Arditi, Bell şi colab. [4] – [7]. Bender [5] a obţinut linii extrem de fine având semilăţimi de ordinul a 20 Hz, la presiuni ale gazului tampon de câţiva centimetri. Liniile foarte fine pentru tranziţiile menţionate au fost obţinute atât datorită duratei de coerenţă extinse * cât şi a reducerii efectului Doppler în prezenţa unui gaz strânger. Acest fenomen se numeşte efectul Dicke [10], după autorul care l-a prezis primul. Acest efect a fost observat pentru prima dată de Wittke [1] care a obţinut o reducere a efectului Doppler, cu hidrogen molecular ca tampon, până la $(\Delta\nu)'$, 1,8 kHz.

Datorită fineţei lor, tranziţiile hiperfine $|1p1 = 0\rangle \rightarrow |1p2 = 0\rangle$ a atomilor alcalini (vezi Tabelul 2) sunt utilizaţi pentru a construi standarde de frecvenţă [10] – [12]. Această utilizare a făcut necesar, de asemenea, un studiu al dependenţei de $(0,0)$ frecvenţă a liniei de tranziţie hiperfină a presiunii gazului tampon [3], [10] Scăderea semilăţimii $(0,0)$ a liniei prin reducerea efectului Doppler are un efect mai mic. limită, deoarece în timp ce efectul Doppler este redus, apar şi alţi factori care devin dominanţi în modificarea lăţimii de jumătate a liniei [3] Un efect este coliziunile atomilor alcalini între ei. În timpul unor astfel de ciocniri, electronul de valenţă poate fi schimbat şi, în consecinţă, procesul de radiaţie este redus. Prin scăderea atât a concentraţiei atomilor cât şi

* Cohen-Tannoudji (9) a constatat că, în prezenţa unui gaz strânger, ciocnirile atomilor alcalini cu moleculele acestui gaz nu perturbă faza

de oscilație de radiofrecvență a atomului. Deci, pentru o presiune mare a gazului, timpul necesar unui atom neperturbat în regiunea în care este aplicat câmpul de radiofrecvență poate deveni destul de lung. În consecință, liniile pot deveni destul de fine, deoarece lățimile lor depind de durata de coerență - adică de timpul pe care atomul îl petrece în câmpul magnetic de radiofrecvență fără a fi perturbat.

APENDICE

295

vitezele atomului (adică prin scăderea temperaturii), jumătatea lățimii poate fi coborâtă sub limita de jumătate a lățimii atinsă prin reducerea efectului Doppler normal. După cum sa menționat, concentrația atomică nu poate fi redusă sub anumite limite, deoarece semnalul de detectat este mult diminuat.

Referencés

1. JP Wittke și RH Dicke - Phys. Rev., 96, 530 (1954); 103, 620 (1956).
2. OE Meyer – Teoria cinetică a gazelor, 259.
3. M. Arditi – Annales de Physique (1960).
4. WE Bell și AL Bloom - Bull. A.m. Fiz. Soc., 2, 384 (1957).
5. E. C Beaty și PL Bender – Bull. A.m. Fiz. Soc., 3, 185 (1958).
6. WE Bell și AL Bloom – Phys. Rev., 109, 219 (1958).
7. M. Arditi si T. RC arver – Fiz. Rev., 109, 1012 (1958).
8. C. Cohen-Tannoudji, J. Brossel și A. Kastler – CR Acad. Sc. (Paris), 245, 1027 (1957).
9. RH Dicke - Fiz. Rev., 89, 472 (1953).
10. PL Bender, EC Beaty și AR Chi – Phys. Rev. Letters, 1, 311 (1958).
11. M Arditi și TR Carver – Fiz. Rev. 112, 449 (1958).
12. EC Beaty și PL Binder - Phys. Rev., 112, 450 (1958).

INDEX SUBIECTULUI

A

absorbție celi 39, 62, 88

absorbție, dielectric 13

absorbție, metoda 12

aliniera 8, 34, 36, 38, 39, 46, 48. 54, 69,
75, 85, 86, 138, 141, 211, 216, 228

– , gradul 87

– , longitudinal 85

– , optic 124, 126

– , transversal 75, 82, 84, 85

moment unghiular 47, 100, 258 anizotropie, optic 85

anizotropie, spațial 17 operator de anihilare 153

anti-încrucișare 7, 87, 90, 91, 152, 153, 155, 156, 157, 158, 175

substanță antidepolarizantă 58

fascicul atomic 34, 35, 48, 54, 83, 85, 228 metoda fasciculului atomic
48

jetul atomic 12, 32, 49

timpul atomic 299

Efectul Autler-Townes 92

B

bandă, inversare 12

grindă, cruce 86

bătăi, lumină 29, 36

birefringență 7, 87

Distribuția Boltzmann 14, 15, 16

bombardament, electron 34, 35, 39

legături chimice 208

excitație de linie largă 132, 229, 236

Curbele Brossel-Majorana 32

„gaz tampon” (gaz străin sau străin) 55, 57

58, 60, 217, 218

VS

Cinetica chimică 247

consistența 11, 17, 26, 54, 72, 75, 76, 84, 135, 137, 147, 154, 159, 231, 234, 235, 287, 288

durata consistenței 55

coerența radiofrecvenței 72

timp de consistență 11, 27, 195, 243

bobine, Helmholtz 35, 44, 45

ciocnire, faze 190, 192, 187

– , depolarizant 189, 191

– , schimb 64, 65, 66, 212

– , stingerea 189, 191, 192

limitate, atomi 30

structură constantă, fină 36

constantă, Stark 182

corelația 25, 27

corelație, unghiulară 13

Interacțiunea Coulomb 98, 108

298

INDICE SUBIECT

traversă 77, 87, 88

metoda traversei 129

Încrucișare, nivelurile atomice 7, 8, 88, 92, 93

secțiune transversală 184, 185, 186

secțiune transversala, depolarizante 186

– , stingerea coliziunii 186

– , schimb de rotație 203

D

rata de degradare 116

degenerare 15, 78

matricea de densitate 139, 141, 143, 150

depopularea 44

detecție, coerentă 71

diadic (unitate diadic) 109, 110

Efectul Dicke 292, 293, 294

metoda fotometrică diferențială 21 dipol, electric 114

–, magnetic 98, 114

dispersie 81

dispersie, optimă 38

distribuție, unghiulară 89, 90

atomul „îmbrăcat” 202, 264, 265

–, pasul 32

–, transversal 82

entuziasmat nivelul 86

expansiune, Universul 261

F

factor, l ande 90, 101, 106 175, 176, 179, 199,

200, 201, 202, 264

structură fină 12, 13, 30, 64, 65, 87, 97, 98,

99, 100, 169

flip-flop 66, 67

fluorescență 18, 24, 26, 27, 28, 88, 92, 93,

94, 97, 98, 99, 155, 169, 170, 184, 262 modularea luminii fluorescente
25, 26, 28, 241,

242

Efectul Franck și Hertz 17

G

gaz, străin 54

Gaussian 15

raport giromagnetic 17, 43, 203 giroscop, atomic 199

E

efect, Spate – Goudsmit 51

–, Doppler 57

–, Faraday 79, 87

–, Franck și Hertz 17

–, Hanle 78, 79, 80, 87

–, Stark 92, 111

Probabilități Einstein 10

bombardament cu electroni 16, 30, 33, 34, 35, 39, 173, 175, 179

spin de electroni 57, 109

emisie, indusă 10, 147

–, spontan 10, 24, 149, 157

excitație, electronul 29, 30, 35, 83, 95

–, treptat 18, 21

–, optic 18, 158, 171, 195

–, electron pulsat 81

–, selectiv 19, 28, 60

H

jumătate de lățime 11, 56, 256

halfwidth, naturai 91, 95

Efectul Hanle 78, 79, 80, 87

Aranjament Helmholtz 161

Helmholtz poziția 161

omogenitate 161, 163, 164, 166 nivel hiperfin 119, 258

–, distanță 208

–, structura 12, 56, 57, 91, 107, 108

109. 176, 177, 178, 221

eu

inducție, nuclear liber 12

metoda de inducție 12

intégrais, eliptică 165

INDEX SUBIECTULUI

299

interacțiuni, electrostatic 100

– , intermolecular 246

linia de intercombinație 19, 28

radiații de rezonanță de intercombinație 25

banda de inversare 12

deplasare izotopică 62, 103

K

metoda de detectare cinetica 38

cinetică, chimică 247

L

Efectul Lamb-Retherford 12

Frecvența Larmor 17

laser 72, 183, 238, 240, 287, 288

decrement logaritmic 171

Lorentzian 15, 28, 29

detector de blocare 84

M

moment magnetic, longitudinal 68

– , transversal 69

linia de rezonanță magnetică 122

selector magnetic 48

măturare magnetică 62

magnetizare 133, 134, 138

magnetizare, longitudinal 75

– , transversal 69, 75

magneton, Bohr-Procopiu 98

maser 241, 256, 259

durata medie de viață 18, 173, 175

schimb de metastabilitate 221

nivel metastabil 13, 44, 90

modulația 23, 25, 26, 28, 235, 243, 244

gradul de modulație 23, 27

fascicul molecular 13

spectroscopie moleculară 13

structura moleculară 247

moment, magnetic longitudinal 68, 71, 74, 75

– , monopolul 101

–, patrupo 101, 102, 176, 180

– , transversal 69, 70

N

non-degenerare 16

O

octupo 99, 105 metoda optică de spectroscopie de radiofrecvență 7, 8, 13, 106

orientare 7, 15, 36, 37, 38, 44, 47, 83, 86, 124, 150, 155

orientare, atomic 15, 16, 85 grad de orientare 49, 55, 56, 84, 85, 125, 126 orientare, nuclear 12, 14, 223, 229

– , optic 126

– , populație 19

–, nava spațială 252

– , spațial 37, 49

transfer de orientare 64, 65 ortoheiliu 252, 253

P

parafină, deuterat 58 parahelium 252 teoria perturbației 114, 116
precesie blocată de fază 69 coerență de fază 11 detector sensibil la
fază 86 foto-disociere, selectivă 247 polarizare 42, 86 polarizare,
coerență 71, grad de polarizare 71, 1914, grad de polarizare 39,

48, 54, 63, 84, 197, 198, 201 polarizare, dinamică 67, 239 polarizat
mediu 39, 42 populație, asimetrie de 14, 15, 16 inegalitatea populației
17, 26, 32, 48 diferența populației 8, 12, 16 37, 40 inversarea
populației 42, 240 populație, relativă 15, 35 precesiune, forțată 16

– , gratuit 85, 214

– , Larmor 199

– , blocat în fază 69

300

INDEX SUBIECTULUI

principiu, Franck-Condon 65

pompare, optic hiperfin 60, 62, 64

– , optică longitudinală 43, 46, 84, 85

– , optic 13, 43, 44, 47, 48, 51, 53,

56, 57, 58, 64, 65, 69, 70, 76, TI, 79,

84, 85, 124, 127, 135, 141, 222, 229, 230, 236, 237, 240, 241, 246,
247, 250, 252, 255, 258, 259

– , optică selectivă, pentru structură fină

componente 64

– , optic transversal 46, 68, 72, 73, 74,

75, 95

Q

patrupol, electric nuclear 101, 102, 103, 176, 246

cuantificare, spațială 18

eficienta cuantica 240

electrodinamică cuantică 13, 98 cvasi-lorentzian 15

R

coerența radiațiilor 11

câmp de radiație 121

proces radiativ 41

domeniul de radiofrecvență 10, 11 spectroscopie de radiofrecvență 7, 8, 11, 13, 36, 42

relaxare, întuneric 211

–, electronic 216

–, longitudinal 43

–, nuclear 216

–, paramagnetic 13

procesul de relaxare 41

relaxare, spin-Iattice 15

– , termică 34 timp de relaxare 43, 44, 50, 214, 215, 217, 218

relaxare, transversal 208

rezoluția 21

rezoluție (înalță) 248

rezonanță celi 26, 51, 62, 64, 85, 86, 89, 90, 172, 193. 195 206, 218, 219

rezonanță, ciclotron 12, 28

–, dublu magneto-optic 18, 19, 23, 26,

29, 84, 99, 140, 150, 182, 239, 260

–, electronul 248

–, electron paramagnetic 7, 12,13,

15, 37

–, feromagnetic 7, 12, 13

–, magnetice 14, 15, 17, 20, 21, 22, 37,

38, 44, 45, 46, 57, 68, 69, 119, 129,

140, 151, 165, 188, 191, 204, 215, 226, 227, 228, 233

–, magneto-optic 18

–, multe-cuantice 40, 48

–, multiplu 224, 225

–, paramagnetic nuclear 7, 12,13,
15, 37

–, optikai 17, 18, 84, 85, 93

–, patrupoł 13

– , radiofrecvență 17, 18, 47

–, împrăștiere 13

–, rotire 199

rotație, Faraday 85, 86, 87

linii de rotație 13

S

vapori saturați 34, 60, 61, 62, 66 împrăștiere, coerenți 27

–, multiplu coerent 27, 54, 192, 193, 194,
196, 197

–, multiple incoerente 196

–, secundar 19

regula de selecție 12

schimb, Bloch-Siegert 22, 47

raportul semnal-zgomot 19

silani 66

mailet 18, 64

spin ecou 266

încălzire prin centrifugare 238

stabilitate, principiul spectroscopiei 283 standarde, atomul primar 256

mătura 62, 72, 147, 195

măturator, magnetic 62

INDEXUL SUBIECTULUI301

τ U

atomul „dezbrăcat” 202, 264, 265

timp, coerentă 197

fenomen tranzitoriu 70

tranziție, „rapidă” 172 V

– , hiperfin 57, 248, 267 vapori, saturat 51

– , indus 13 vector potențial 99, 100

– , mai multe cuantice 47, 52, 236, 238, 241

probabilități de tranziție 18, 121

tranziție, real 232, 233, 234 W

– , „lent” 172 lățime, Doppler 11

– , stimulat 38 – , natural 11, 25, 61, 88, 90, 192

– , virtual 228, 230, 231, 233 – , rezidual 209

triplet 18 – , linii spectrale 11, 56

INDEX AUTOR

A

Un frumos -

Avraam - 66, 184,

Ackermann – 204, 205

Adams - 61

Adrian – 202

Agarbiceanu - 8 , 20 , 22 , 28 , 167 , 178 , 218

Alexandrov - 28, 71,

AJley - 54

Alpert - 181

Althoff – 32, 180,

Alvarez - 10

Ames - 205

Anderson - 65, 207, 246

Andrei - li, 128, 129

Angajamente – 114

Appleyard - 29, 30, 288

Archambault - 30

Arditi - 56, 57, 207, 218, 220, 257, 259,

Moștenire - 259

Căsătoria - 239, 240

Autorii – 85, 260

McAvay–251

Ayant – 129

B

Spate - 51, 104, 107, 109, 111, 114, 207

Sușținător - 110, 251

Baired - 65, 207

Balling - 221

Barbé - 206, 220

Barger–247

Barrat - 30, 51, 54, 56, 135, 136, 139, 150,
151, 167, 169, 172, 197, 198, 223, 286

Bauman - 228

Beaty - 56, 57, 207, 220, 295

Bechler–256

Belicard – 165

Clopot - 56, 57, 81, 127, 169, 288, 294

Bender - 54, 55, 56, 57, 58, 59, 207, 220.

294

Bene - 164, 166, 247

Bennett–250

Berg - 256

Berger - 159

Bernheim - 57, 217, 247

Bersohn - 247

Berthet - 11

Besch - 205

Bessel - 202

Besset - 116

Bethe - 290, 291

Biot - 165

Amar - 19, 22, 23, 27, 32, 37, 77, 119

Biaise - 62

Blamont - 111, 112, 183, 192, 193, 194

Blandin - 56, 57

Foi - 7, 12, 112

304

INDEX AUTOR

Bloch- 7, 10, 15, 22, 37, 44, 4". 117, 124,

127, 128, 130, 131, 208

Bloom - 56, 57, 81, 127, 169, 220* 288 Bloembergen – 240

Bockmann - 37, 181

Boghiul - 37

Bohr - 97, 98, 104, 105, 174

Boltzmann – 15, 39, 126, 239, 240 Bonanomi – 258, 264

Bouchiat - 58, 62, 84, 169, 172, 210, 217,

219, 221, 237

Porno - 291, 292

Boutron - 25, 176

Brandon - 238

Braty - 57, 58

De la Bosch - 106

Lătime - 87, 90, 198, 223, 257

Berărie—169, 246

Brochard — 242, 243

Brody - 64

Frate - 12

Broida - 170, 247

Bruxelles - 7, 13, 17, 19, 22, 23, 27, 30, 31, 32,

37, 42, 44, 45, 48, 54, 55, 57, 58, 70, 80,

84, 85, 116, 122, 123, 132, 157, 167, 168* 169, 178, 179, 183, 185,
186, 190, 192, 194,

196, 197, 204, 216, 217, 221, 222, 223» 224, 240, 263, 266, 295

Costuri - 37

Buck - 38

Cost - 244

Eudick - 92

Buhl - 170

Burgess - 240

Arsuri - 56

Butoane - 179

Butterweck - 159

Eyron - 192

Cazimir — 98, 110

Castle Jr. — 240

Ceaika — 137

Cireş - 250

Chabbal - 242,

Champeix — 169

Cheng - 240

Chantrel - 62, 242,

Chi - 207,

Ciecik – 170

Clarke - 218

Clebsch - 113

Cleston - 11

Cohen - 203

Cohen-Tannoudji - 38, 55, 56, 57, 58, 71,

74, 75, 80, 82, 83, 87, 95, 135, 136, 139,

142, 151, 152, 169, 170, 172, 178, 179, 200, 201, 209. 214, 216, 217
230, 236, '

237, 263, 264, 265, 266, 295

Colegrove - 64, 87, 88, 242, 252 Collins - 238

Colpitts – 167

Combrisson - 241

Condon - 65, 99, 155

Constantinov - 71, 74, 82, 105, 116, 117

Copley - 242

Corney - 28, 82

Cottet – 242

Coubrey - 256

Coulomb - 97, 00. 101

Courrey - 245

Cramer - 238

Crone - 203

Cucrezeanu - 20, 22, 167, 178, 218

Cui primăvara - 235

Cunningham - 188

C

Cagnac- 42, 45, 46, 48, 62, 64, 132, 167,

169, 170, 204, 206, 210, 216, 223, 224

Carovillano - 90, 152, 153, 154

Carr - 220

Carver - 56, 57, 207, 217, 291, 294

Daniels - 38, 239

Davidovici - 166

Davidovits - 62, 242

Slab - 252

Debye 95

Dehmelt - 30, 56, 57, 58, 64, 65, 75, 84,

86, 172, 203, 205, 217, 221, 230. 247, 261

INDICE AŢIȚHOR

305

Denis - 164, 166, 247

McDermott - 230, 242, 247

Deschizeaux - 82

Descoubes - 30, 31. 94, 169, 172, 178, 179, 244, 246

germană - 12

Devor - 240

Diamant - 56, 57

Dick - 241

Grosime - 48, 56, 57, 217, 221, 291, 292

Tinklelacker - 188

Dirac-98, 105

Dodd - 28, 29, 178, 179, 199, 242, 286

Doppler - 11, 20, 21, 22, 27, 56, 57, 60, 62, 191, 243, 292, 293, 294

Dorfman - 247

Driscoll - 252

Dulit - 12

Apoi - 247

Dunoyer - 12

E

Colt - 90, 91, 92, 155

Eckartt - 155

Einstein - 3

Elebaas - 288, 292

Eliasevici - 12

Ellet - 186, 188

Emslie - 56, 57, 60

Engstrom - 170

Fusberg - 58, 217

Ernest - 26

Estin - 247

Evenson - 247

Extermann - 164, 166, 247

F

Fano - 157

Faraday - 38, 86, 87, 215, 238, 239, 240

Faroux - 65, 188

Faure - 78

Favre - 71, 74, 82

Feinstein - 170

Feldman - 264

Feynman - 264

Fisher - 240

Fizeau - 187

Foldy - 90, 91

Fântâna - 218

Forrester - 24

Foucher - 251

Vulpea - 24, 186

Frank - 17, 30, 65

Franci - 65, 80, 87, 88, 90, 152, 207, 221, 242, 252, 288

Francisc - 169

Franceză - 56, 57, 58, 60, 84, 209, 212

Fred - 64

Füchtbauer - 188

G

Gabillard - 166

Gabier - 114

Gallagher - 242

Garrett - 192, 195

Garvin - 6, 13

Cladirea - 114

Geneaux – 34, 35, 71, 74, 82, 179, 181

Gerkin - 238

Gerlach - 12, 39

Germain - 166

Rapid - 178

Sticlă aur - 221

Glazebrook - 44

Glickstein–205

Goldenberg – 218, 219, 256

Gordon–113

Gorter - 12, 13

Goshen-242

Goudsmit - 51, 110, 114, 207

Goullet - 71

Gould-240

Gozzini-38, 85, 86

Grebner-225, 226

Griffiths - 7, 12

Grivet - 128, 129, 172

De Groot - 238

Grossetête - 65, 68, 185, 188

306

INDEX AUTOR

Grotrian - 24, 61, 238

Gudmundsen - 24

Guiochon - 194

Gvozdover - 166

H

Hack - 116, 122

Haeneus - 240

Sala - 241

Hamilton - 21

Hammerling - 265

Hanle - 79, 87, 192, 198, 201, 202

Hansen - 37, 221

Happer - 92, 93, 94, 265

Haroche - 46, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78,
200, 201, 202

Harrison - 169

Hartmann - 55, 56, 57, 58, 172, 242, 260

Hayne - 205

Ceruri – 240, 241

Heinseberg - 18, 24, 33, 46, 59, 177, 184
283

Heitler - 11, 138

Helmer - 256

Helmholtz - 159, 160, 161, 162, 163, 164,
165, 166

Heppner - 250

Herman – 178

Hertz - 17, 30

Herzberg - 12

Hirsch - 199, 242, 243

Hobart - 65, 206, 207

Hock - 41, 101

Holloway – 65, 219, 246, 256

Hoistein - 241

Holtmark - 195

Homermesh - 64

Horowitz - 116

Howkins - 48

Hughes - 12, 14

Hugues – 225, 226

Hutchinson - 238

eu

Iziumova – 124, 127

J

Jacobs – 169, 240

Jacobsen - 163

Jacquinet – 242, 243

Jarrett - 214

Blugi - 159

Jefferts - 247

Johnson - 24

Ioan - 188

Iordania - 27

Julienne - 167, 178

K

Kapiewski - 152, 153

Kaplan - 220

Kariov - 240

Castelul - 7, 13, 15, 17, 30, 31, 38, 39, 43,

45, 47, 48, 49, 50, 54, 55, 57, 58, 65, 68,

81, 176, 178, 190, 201, 203, 222, 223, 224, 239, 263, 284, 295

Kaufman - 163

Kaul - 28, 204, 242, 246

Kellogg - 13

Keussler - 186, 188

Khodyavi - 92, 93

Khodovay - 71, 74, 82, 94

Hromov - 28

Khrastalev - 90

Kibble - 288

Mic - 218

Kleppner - 218, 219, 256

Regele – 13

Kohler–242

Cap – 205

Capete. nann – 98, 100, 110, 114 176 Kopystysnka – 27

Kramer's - 238

Krause - 242

Kruger - 178, 181

Kubo - 252

Kunze - 188

Kush – 51, 181, 204, 206, 222, 223

Kuwana - 238

INDEX AUTOR

307

L

Lacombat–240

Lacroise - 255

Ladenburg - 118

Laloe–265

Miel - 12, 13, 17, 30, 38, 98, 115, 148, 242 Lambert - 220

Landé - 106, 174, 176, 199, 200, 201, 202,

203, 206, 222, 238, 246

Landenburg - 112

Landman - 242

Laplace–165

Larmov – 25, 28, 38, 69, 70, 133, 134, 202

Lassila – 152

Legea–113

Layton–198

Leduc–204

Legendre – 56, 57, 101

Lehmann - 64, 68, 80, 92, 135, 152, 157,
169, 172, 204, 206, 207, 236, 237

Lenderman–13

Lengyel – 240

Leppner - 270

Lewis - 87, 88, 242

Lifshitz - 170

Lin-103

Logard – 240

Lorentz – 105, 191

Louisell - 203

Lurio - 92, 93, 94, 242

Lüscher – 219

Lynch–169

Lyot–60, 61

M

Magazinic – 166

Majorana – 44, 76, 116, 121, 122, 168, 174,
175, 185, 186, 190, 192, 196, 197

Mahler–256

Maiman – 240

Malnar – 255

Mangum - 238

Manuel - 38, 87

Manus–247

Marcus - 92

Marder-13

Margenan - 218

Margerie - 54, 55, 56, 57, 58, 116, 169, 172,
217, 222, 239, 240

Markova – 241

Masnou-Seeuws – 219

Masser-52

Mathur-265

Maujean – 244

Maxwell-159

mai - 30

Meggers - 169

Meiboom - 222

Melissionos - 242

Mercier - 247

Merle d'Aubigné - 240

Mesia - 116

Miller - 241, 242

Meyer - 28, 162

Mijizawa - 252

Millman - 12, 16

Milne - 193

Mitchell - 59, 184, 192

Molnar - 57, 261

Gură - 201

Mosnier - 56, 57, 261

Muşchi - 211

Mousa - 165

N

Nazooka - 164

McNeal - 218, 247

Nedelec - 36, 82

Neumann - 88, 90

Nishikawa-252

Nobel - 5

Novick - 65, 92, 219, 221, 242

Novikov – 62, 64, 216, 221

O

Obševski - 204, 205

Ohkawa - 252

308

INDEX AUTOR

Oldenberg - 160

Olsen - 186, 188

Omont - 91, 198, 199

Opechovsky - 38

Von Oppen – 155, 301

Oppenheimer-290, 291

Omstein - 301

Otten – 204, 205

Overhauser - 67, 68, 243

Pryce-82

Purceii – 7, 15, 37

Putlitz - 205

Q

Quarter-282, 292

R

P

Packard - 37

Paschen - 107, 109, 111

Pavel - 114

Pauli - 218

Pauling - 11

Pebay-Peyroula - 30, 31, 35, 36, 80, 82, 157»

169, 172, 178, 179

Percival - 191

Pereli - 71, 74, 82

Perl - 39

Perrin - 240

Perry - 64, 242

Pershan - 240

Peters - 65, 159, 221, 256

Petri - 288, 292

Pettersen - 186, 188

Phillips - 64, 205

Pidd - 203

Piette - 238

Piketty - 185, 187, 188, 190

Pipkin - 65, 207, 220, 221

Pitts - 238

Planck - 97

Von Platen - 198

Polonsky - 74, 82, 83

Popescu - 8, 16, 20, 22, 62, 64, 91, 92, 152,
166, 167, 178, 216, 221

Popkin - 65

Lira - 37

Priou - 30

Procopiu – 98

Prodehl - 13

Prohorov - 240

Rabi - 7, 12, 13, 15, 17, 38, 48, 51, 116, 117,
222, 223, 257

Rabinowicz – 47, 105, 240

Racah - 155

Rambosson - 55, 57, 172

Ramsauer - 101

Rampton - 256

Ramsay – 34, 114, 219, 256

Raoult - 240

Raritate - 13

Recknagel – 30, 181

Reimann - 166

Retherford - 12, 13, 16, 85

Richardson–256

Ruben - 243

Cavaler - 149

Robinson - 58, 205, 217, 218

Rodford–247

Rollet - 192, 200

Trandafir - 90, 152, 153, 154, 155

Rosinski – 152, 153

Ruark - 159

Rusă! – 175

Rydberg - 97

S

Sagalyn - 13, 38, 182

Salwen - 116, 222

Sanborn–256

Nisipuri - 65, 87, 88, 207, 221, 242

Grozav - 239, 240

Saunders–175

Sauter - 159

INDEX AUTOR

309

Savart – 165

Scabo–240

Schawlow - 240

Schearer - 64

Scheffler - 178

Schrodinger - 70, 98, 138, 143

Schweitzer - 69

Schwinger - 116, 170

Seaton–32, 191

Senitzky - 38

Seria - 23, 24, 27, 28, 29, 82, 85, I 9, 181,
198, 240, 286, 288

Sharp–238

Shearez - 62

Shertchrnko – 240

Shortley- 99, 105, 116, 117, 155

Sibilia - 219

Câştigători - 22, 28, 44, 47

Skalinski - 28, 56, 57, 1 59

Skillman - 43, 252

Skinner - 30, 288

Skrotsky – 124, 127

Mai mic - 238

Smith - 289

Sobelman - 111

Soleillet - 18

Solomon – 242

Sonssereau – 189

Spence - 204

Stager - 242, 243

Stark-111, 112, 113, 114, 181, 182, 183

Steiner - 292

Pupa - 12, 39, 62

Steul – 114

Sugano - 239

T

Taub - 206

Taylor - 15, 29, 240, 288

Thadeus - 242

Tolhoek - 203

Tornita – 163

Tomkins - 64

Torrey - 37, 116, 212

Townes – 98, 113, 240

Tsujikawa - 239

U

Ursu – 128

V

Van der Waals – 248

Vanier - 256

Varian – 12, 15, 239

Varrington - 24

Vasiliu - 20, 22, 167, 178, 218

Vebersfeld - 256

Vessot – 256

Visvanathan - 252

W

Wallace - 355

Walters - 64

Wanders-Wincenz - 34, 35, 179, 181

Warren - 240

Warrington - 28

Wasserman - 238

Weber - 205

Weinrich - 13

Weiss - 166

Weisskopf – 87, 192, 198

Wesemeyer–38, 239

Westfall - 169

Fitil - 260

Din nou - 90, 91, 242

Wigner - 88, 90, 155

Wilcox-24

Williams-12

Wilson-10

Windham-64

Iarna - 42, 44, 48, 72, 116, 222, 223, 227,

247

Wittke - 56, 57, 68, 221

Lemn-16, 561

310

INDEX AUTOR

Woodward-256

Wu - 13

Y

Yager - 238

Z

Zaharia - 12, 13, 16

Zastavenko - 190

Zavoiski - 12, 14, 15, 37

Zeeman - 7, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 22, 24, 25, 30, 32, 33, 37, 39, 43, 44, 46, 47, 59, 68, 72, 73, 76, 76, 76, 85, 87, 104, 105, 107, 109, 110, 111, 120, 122, 135, 137, 144, 146, 151, 155, 166, 173, 177, 81, 81, 81, 81, 189, 189, 201, 207, 222, 223, 231, 239, 240, 248, 252, 253

Zemansky - 59, 184, 188, 192

Zverev - 240

DICHIGAN STAT UNIV. BIBLIOTECI

31293004726851

<https://neculaifantanaru.com>

<https://neculaifantanaru.com/en/>